Analytische Untersuchungen

über

die natürlichen Phosphate der Ceriterden und Yttererden

sowie über

Zirkon- und Titanmineralien.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Josef Reitinger

aus München.

Referent: **Prof. Dr. Wilh. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. Gustav Schultz.**

Tag der mündlichen Prüfung 8. März 1902.

München 1902.

Druck von Max Volk, München, Thal 28.

Analytische Untersuchungen

über

die natürlichen Phosphate der Ceriterden und Yttererden

sowie über

Zirkon- und Titanmineralien.

Von der

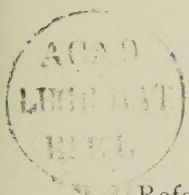
K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Josef Reitinger

aus München.



Referent: **Prof. Dr. Wilh. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. Gustav Schultz.**

Tag der mündlichen Prüfung 8. März 1902.

München 1902.

Druck von Max Volk, München, Thal 28.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. W. Muthmann für die durch liebenswürdigste Ueberlassung des Untersuchungsmaterials, sowie durch wertvolle Ratschläge gewährte Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0087

Einleitung.

Die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die seltenen Erden liessen es wünschenswert erscheinen, die Mineralien, aus welchen das Material für jene Arbeiten gewonnen wurde, eingehend zu studieren.

Es kam dabei in erster Linie Monazit in Frage, der ja heute der Hauptsache nach das Material für Thoroxyd und die Ceriterden liefert. In zweiter Linie erschien es zweckentsprechend auch die Mineralien der Yttererden, des Zirkons und Titans zu untersuchen.

Es wurde zu diesem Zwecke von Herrn Professor Muthmann eine Reihe von Vorkommen aus Amerika beschaft, von denen die aus Brasilien mir zur Analyse überwiesen wurden.

Das Material stammt her von Herrn Dr. Hussak, Mitglied des Commissao geologico von Sao Paolo. Es war von demselben auf einer Reihe von Exkursionen gesammelt worden

Mineralogisch sind die Mineralien grösstenteils schon beschrieben worden. Sie rühren hauptsächlich her aus Gold und Diamant führenden Sanden und stammen aus den Provinzen Minas-Geraës, Bahia und Sao Paolo. Herr Dr. Hussak hat das, vom sammlerischen Standpunkte aus betrachtet, sehr kostbare Material Herrn Professor Muthmann in reichlichster Menge zur Verfügung gestellt und hält sich Letzterer daher für verpflichtet Herrn Dr. Hussak für sein ausserordentliches Entgegenkommen, ohne das die Arbeit nicht möglich gewesen wäre, seinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auf das geologische Vorkommen der hier zu beschrei-

benden Mineralien braucht in dieser Abhandlung um so weniger eingegangen werden, als darüber von Herrn Dr. Hussak schon ausführlich berichtet worden ist und werde ich mich in dieser Beziehung im Grossen und Ganzen auf Literaturangaben beschränken. Dagegen möchte ich Wert legen auf die verwendeten analytischen Untersuchungsmethoden, weil trotz der umfangreichen Literatur über den Gegenstand wenig brauchbare Angaben über den Gang der Analyse eines Monazits oder Xenotims publiziert worden sind. Ferner werde ich Gelegenheit haben, manche Angabe in der Literatur über das Vorkommen der seltenen Erden modifizieren zu können und so denjenigen, welche über den Gegenstand arbeiten bezüglich der Beschaffung von Material einige nützliche Wink, zu geben.

I. Monazite.

Monazit ist bekanntlich ein Phosphat der Ceritmetalle: Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym, welches aber daneben immer einen mehr oder weniger grossen Gehalt an Yttererden, sowie an Thoroxyd aufweist. Die Menge dieser zuletzt genannten Oxyde wechselt innerhalb sehr weiter Grenzen und es kennzeichnen sich dadurch diese Erden als accessorische Bestandteile des Minerals. Ausserdem finden sich im Monazit, wenn auch nicht immer, Zirkonerde und Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd, Thonerde und Wasser, so dass die Analyse des Minerals als eine schwierige Aufgabe der analytischen Chemie bezeichnet werden muss.

Die ersten Monazit-Analysen wurden vor etwa sechzig Jahren ausgeführt. Trotzdem die bedeutendsten Analytiker sich mit der Untersuchung des Minerals beschäftigt haben, harrt die Frage nach der Konstitution des Monazits noch immer einer endgiltigen Lösung. Ein besonderes technisches Interesse hat die Frage gewonnen durch den enormen Verbrauch an Thor- und Cerpräparaten der Beleuchtungstechnik, die heute ausschliessich aus Monazit gewonnen werden. Eine Methode, das Thorium sicher zu bestimmen ist schon deshalb von grossem Wert, weil der Preis des Handelsmonazits nach dem Thorgehalt sich richtet, dessen Höhe zwischen $^1/_2$ bis 12% schwanken kann.

Monazit ist ein sehr verbreitetes Mineral. Es findet sich in Skandinavien, im Ural, in Finnland, Lappland, Schlesien, Böhmen, Belgien und Cornwal, in der neuen Welt in Nord-Carolina, Nevada, Neu-Granada und Brasilien, ferner in Australien und zwar primär im Urgestein: Granit und Gneiss. Bei der Verwitterung dieser Gesteine gelangt der Monazit in die Gerölle und Sande und wird hauptsächlich gefunden in Goldseifen und Diamantsanden, wo er sich infolge seiner hohen Dichte leicht anreichern kann. Die begleitenden Mineralien sind Xenotim, Zirkon, Titan- und Eisenmineralien, Granat, Turmalin, Feldspath, Korund und ähnliche.

Der brasilianische Monazit, mit dem sich diese Arbeit besonders beschäftigt, war im Jahre 1884 zum ersten Male aufgefunden worden und zwar von O. Derby[1]), welcher die ersten Mitteilungen über die Art seines Vorkommens machte. H. Gorceix[2]) studierte bald darauf die chemische Zusammensetzung eines Monazits aus dem Süden von Bahia und E. Hussak[3]) beschrieb die krystallographisch-optischen Eigenschaften des brasilianischen Monazits. Nach den Studien O. Derby's findet sich das Mineral sehr häufig als Gemengteil der Sande in mehreren Staaten Brasiliens.

Zu den beabsichtigten Untersuchungen zog ich zunächst den Monazit aus einem Diamantsand von Bahia heran. Der aus Bandeira de Mello stammende Sand, welcher mineralogisch von Hussak[4]) eingehend beschrieben worden ist, enthält den Monazit in Form dunkelbrauner, undurchsichtiger, gestreckter monokliner Krystalle, welche manchmal mit Xenotimkryställchen verwachsen erscheinen. Es stand mir eine grosse Menge dieses Sandes zur Verfügung und ich konnte ohne viele Mühe aus demselben eine ausreichende Probe der 2—4 mm langen Monazit-Krystalle gewinnen. Der Sand wurde zunächst durch Sieben in Partieen verschiedener Korngrösse zerlegt; aus dem Monazit reichsten Teil wurden alsdann die frischesten Krystalle ausgelesen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittelst des Pyknometers ergab bei Anwendung von 6,5435 gr. des grob zerkleinerten Monazits $D_{24} = 5{,}012$.

Die Härte betrug H = 5. Vor dem Löthrohr zeigte sich das Mineral so gut wie unschmelzbar. Beim Glühen geht die Farbe des Pulvers von gelbbraun in rötlichbraun über; in der Borax- wie Phosphorsalzperle löste es sich zu klarem, nur in der Hitze schwach gelb gefärbten Glase auf. Das feine Pulver gab mit Flussspat und Schwefelsäure eine deut-

[1]) Americ. Journal of Science **37**, 1889.
[2]) Annaes de Escola de minas. Ouro preto IV. 1885, **29**.
[3]) Tschermaks min.- und petrogr. Mittlg. **12**, 1892, 457.
[4]) Tschermaks min.- und petrogr. Mittlg. **12**, 458.

liche Reaktion auf Kieselsäure. Von Salzsäure wurde es fast gar nicht, durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure sehr langsam zersetzt. Leichter gelingt die Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali.

a. Qualitative Analyse.

Für die qualitative Untersuchung wurde eine Durchschnittsprobe des Mineralpulvers mit etwa der 7-fachen Menge Natriumcarbonat geschmolzen. Die Schmelze gab bei Behandlung mit heissem Wasser an dieses phosphorsaures und kieselsaures Alkali, eine kleine Menge von Thonerde und Spuren von Thor- und Zirkonoxyd ab. Zinn- und Schwefelsäure konnten in dem wässerigen Auszug nicht nachgewiesen werden. Die Untersuchung dieses Auszuges wurde in der Weise durchgeführt, wie später bei der quantitativen Analyse beschrieben wird.

Der wasserunlösliche Rückstand der Schmelze ging mit Salzsäure unter Zusatz von kleinen Mengen Jodkalium leicht in Lösung. Aus dieser Lösung fiel durch Schwefelwasserstoff nur Platin, welches aus dem Tiegel stammte. Eine Probe der sauren Flüssigkeit wurde mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titan geprüft und zwar mit negativem Ausfall.

Der mit Schwefelammon erzeugte Niederschlag wurde nach folgendem Verfahren untersucht. Mit Salzsäure ging er glatt in Lösung. Die von der Säure möglichst befreite Flüssigkeit versetzte ich mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure. Die gefällten und filtrierten Erdoxalate wurden zur Entfernung des Thoriums mit einer Lösung von Ammonoxalat ausgelaugt.

Der in oxalsaurem Ammon unlösliche Teil der Oxalate wurde verglüht, dann in Salzsäure und Jodkalium gelöst. Diese Lösung gab mit Ammoniak und Hydroperoxyd die Reaktion des Cers, im Spektroskop wies sie die Absorptionsbanden des Neodyms und Praseodyms, dagegen keine Erbiumlinie auf. Die aus der Lösung gewonnenen Sulfate zeigten im Kathodoluminiszenzspektrum die brillanten Linien, die man dem Lanthan

zuschrieb[1]) (breite Bänder in orange, rot und grün). Die dem Yttrium und Gadolinium zuerkannten Linien des Kathodenspektrums konnten hingegen nicht beobachtet werden.

Das Filtrat der Oxalate enthielt ausser Eisen noch Zirkon, welches sich auf zweifache Weise erkennen liess:

Einmal entstand in der neutralisierten Flüssigkeit beim Kochen mit Thiosulfat ein weisser in Kalilauge unlöslicher Niederschlag. Die salzsaure Lösung desselben gab mit Ammoncarbonat einen im Überschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Der andere Nachweis wurde folgendermassen geführt: die oxalsäurehaltige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, mit wenig Wasser aufgenommen und heiss mit einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung versetzt; es entstand eine von Zirkonkaliumsulfat herrührende Ausscheidung.

Das Filtrat des Schwefelammonniederschlages enthielt eine kleine Menge von Calcium.

Eine besondere Probe auf Kohlensäure ergab deren Abwesenheit.

Das Resultat der qualitativen Analyse war also Posphorsäure, Kieselsäure, Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym, Thorium, Zirkon, Eisen, Aluminium und Calcium.

b. Quantitative Analyse.

Für die quantitative Untersuchung des Monazits sind bis jetzt keine brauchbaren Methoden ausführlich genug beschrieben worden, um ohne weiteres darnach arbeiten zu können. Die vielen publicierten Monazitanalysen haben so auffallend verschiedenartige Resultate ergeben, wie dies bei anderen Mineralien kaum vorkommt. Der Hauptsache nach sind diese grossen Differenzen wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass die zur Anwendung gelangten Bestimmungsmethoden äusserst mangelhaft waren. Dies trifft sicher zu bei den Verfahren, welche zur Ermittelung des Gehaltes an Thor-, Cer-, Lanthan-, Neodym- und Praseodymoxyd eingehalten wurden.

[1]) Baur und Marc, Ber. d. d. chem. Ges. **34**. 2460.

Es ist interessant die angewandten Methoden kurz zu betrachten: Berzelius[1]) Wöhler[2]) und Kersten[3]) beschäftigten sich als die Ersten um das Jahr 1840 mit der chemischen Untersuchung des Monazits oder monazitähnlicher Mineralien.

Sie, wie auch später Hermann[4]) schlossen ihr Material das zum Teil aus dem Ilmengebirge, zum Teil aus Norwegen stammte, nach dem Vorschlage von Berzelius durch Schmelzen mit der 2—4 fachen Menge kohlensauren Natriums auf. Die Schmelze wurde mit kochendem Wasser ausgelaugt. Die alkalische Flüssigkeit neutralisierte Kersten mit Essigsäure, fällte die Phosphorsäure mit Bleiacetat und verglühte den Niederschlag. Hermann neutralisierte die wässerige Lösung mit Salzsäure, fällte daraus durch Schwefelwasserstoff Zinn und mittels Chlorcalcium und Ammoniak die Phosphorsäure.

Den braunen wasserunlöslichen Schmelzrückstand, die Erden enthaltend, lösten Kersten und Hermann in Schwefelsäure; die Lösung kochten sie mit Kaliumsulfat. Dadurch sollte eine Trennung der Cererden, sowie des Thoroxyds, welche ausfallen, von den in der Lauge verbleibenden Ytererden bewirkt werden.

Die gefällten Kaliumdoppelsulfate wurden von Kersten in Schwefelsäure gelöst und mit Kalilauge als Hydroxyde abgeschieden.

Das nach dem Verglühen erhaltene braune Oxydgemisch behandelte Kersten erst mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure. Was mit ersterer in Lösung ging, wurde als Lanthanoxyd, was sich in Salzsäure löste, als Ceroxyd betrachtet; der ungelöst bleibende Rückstand wurde als Thorerde berechnet.

Hermann führte seine abgeschiedenen Kaliumdoppelsulfate durch Aufschliessen mit Soda in Carbonate und diese

[1]) Jahresberichte der Chemie **25**, 376.
[2]) Annal. d. Physik und Chemie **1839**, **2**. 424.
[3]) Jbid. **385**.
[4]) Journal f. prakt. Chemie **23**, 90 und **40**, 21 und 28.

in die Sulfate über. Beim Kochen dieser schwefelsauren Lösung bekam er einen weissen Niederschlag, den er für basisches Cersulfat hielt. Aus diesen Reaktionen, sowie aus den Resultaten seiner Aequivalentgewichtsbestimmungen schloss Hermann auf die Abwesenheit von Thoroxyd in demselben Monazit, dessen Thorgehalt von Kersten zu 17,95% angegeben wurde. Nach dem Vorgange Hermann's scheint auch Damour[1]) seinen Monazit von Antiquoia in Neu-Granada analysiert zu haben, denn er fand:

P_2O_5 = 28,60%
Ce_2O_3 = 45,70 „
La_2O_3 = 24,10 „

und bemerkt ausdrücklich, dass er gleich Hermann die Anwesenheit von Thorerde nicht erkennen konnte.

Den Massstab der Kritik an diese Methoden anzulegen, erscheint hier schon deshalb unnötig, da C. W. Blomstrand[2]) diese Untersuchungen bereits einer kritischen Besprechung unterzogen hat. Blomstrand führte zahlreiche Monazitanalysen aus. Er bediente sich dabei einer Methode, welche sich auf die hauptsächlich von Bunsen angegebenen Reaktionen der seltenen Erden gründete.

Die Aufschliessung bewerkstelligte Blomstrand mit konzentrierter Schwefelsäure, da er das Schmelzen mit Soda für ungeeignet hielt. Und zwar einmal, weil man keine glatte Aufschliessung bekomme, sondern die Probe wiederholt pulverisieren und schmelzen müsse, ein zweiter Missstand besteht angeblich darin, dass beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser auch Basen (Erden) als Doppelcarbonate neben der Phosphorsäure in Lösung gehen; endlich sollen die zurückbleibenden Oxyde in Säuren sehr schwer löslich sein.

Blomstrand's Methode der Aufschliessung ist aber sehr unvorteilhaft: die Zersetzung durch Schwefelsäure geht sehr langsam vor sich. Man bekommt auch bei wiederholtem Erwärmen mit konzentrierter Säure keine vollständige Lösung. Blomstrand bestimmte in dem unlöslichen Rückstand die Kiesel-

[1]) Annales de Chim. et Phys. III. Sér. **51**, 445.
[2]) Geolog. Fören. Förhandl. 1887. IX. 160.

säure durch Verflüchtigung und schmolz den Rest, aus Erdsäuren bestehend, mit Soda oder Kaliumbisulfat.

Aus der schwefelsauren Lösung wurden die seltenen Erden mit Oxalsäure gefällt; das Filtrat derselben versetzte Blomstrand mit Ammoniak, wodurch die Phosphate von Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium ausgeschieden wurden, ein Teil der Phosphorsäure aber noch in Lösung blieb. Die Erdoxalate wurden verglüht und die Oxyde in Schwefelsäure gelöst. Nach dem Vorschlage von Chydenius und Bahr fällte Blomstrand aus dieser Lösung das Thor durch Natriumthiosulfat, beobachtete aber dabei stets ein Mitfallen von Cer. Das Cer- und Lanthanoxyd bestimmte er wie Kersten.

Blomstrand's Arbeitsmethode hat als Muster für viele neuere Monazitanalysen gedient.

Penfield[1]) hat seine Monazite wieder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen. Aus seinen kurzen Angaben über seine Methode ist als neuer Gesichtspunkt die eigenartige Bestimmungsweise des Ceroxydes hervorzuheben. Penfield[2]) behandelt seine gemischten Oxyde mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure und wägt die auf Kosten des Cerdioxydes sich bildende Kohlensäure.

Die in den letzten 10 Jahren mit grossem Eifer betriebene Forschung auf dem Gebiete der seltenen Erden hat eine Reihe von Bestimmungsmethoden der seltenen Erdmetalle hervorgebracht, welche sich mit Erfolg auf unseren Gegenstand anwenden lassen.

Im Folgenden soll die nach verschiedenen Vorversuchen ausgearbeitete quantitative Untersuchungsmethode erörtert, sowie einiges in den Angaben Blomstrand's und Penfield's richtiggestellt werden.

Was zunächst die Art des Aufschliessens betrifft, so kam ich schnell von der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure ab, schon deshalb, weil die Methode sehr zeitraubend und leicht mit Verlusten verbunden ist. Besser

[1]) Americ. Journ. of Science (III) 1882, 24.

ist schon das Schmelzen mit Kaliumbisulfat. Beide Verfahren haben übrigens das Unangenehme, dass dabei die Erden als schwer lösliche Sulfate erhalten werden, deren Behandlung lästig ist.

Das nächstliegende Verfahren zur Aufschliessung von säureunlöslichen Phosphaten, Schmelzen mit alkalischen Substanzen erwies sich auch hier als das beste. Das fein gepulverte Mineral lässt sich durch einstündiges Schmelzen mit der 6—7fachen Menge Natriumcarbonat auf dem Gebläse vollständig zersetzen. Es ist von Wichtigkeit, dass man kein Kaliumcarbonat zusetzt, damit beim Auslaugen der Schmelze mit reinem heissen Wasser keine löslichen Kaliumdoppelcarbonate entstehen können. Bei alleiniger Verwendung von Soda beobachtet man, entgegen dem Befunde Blomstrand's, dass Erdmetalle nur in ganz unbeträchtlichen Mengen in den wässerigen Auszug gehen. Reines Wasser spaltet in der Hitze die Natriumerdcarbonate sehr leicht.

I. Untersuchung des wässerigen Auszuges.

Der wässerige Auszug wurde mit Salzsäure neutralisiert. Gewöhnlich entstand in dem Moment, wo das Alkali zum grössten Teil zerstört war, eine schwache Trübung. Die Menge dieser beim Erwärmen filtrierbar werdenden Ausscheidung betrug nie mehr, als 0,1% und rührt von gelösten Erdcarbonaten her. Das Filtrat derselben wurde vollends angesäuert zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand, welcher zwei Stunden auf 115° erhitzt wurde hinterliess beim Aufnehmen mit Salzsäure haltigem Wasser einen weissen Rückstand, der mit Flussäure flüchtig ging. Aus der salzsauren Lösung wurde mit Ammoniak die kleine Menge Thonerde, welche in den alkalischen Auszug ging als Phosphat abgeschieden und in dem Filtrat die Hauptmenge der Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. In dem Thonerdeniederschlag lässt sich die Phosphorsäure wie folgt bestimmen: Man löst denselben in reiner Kalilauge und versetzt mit Baryt-

wasser; die Thonerde kann mittels Chlorammon im Filtrat des Baryumphosphates abgeschieden werden, aus letzterem entfernt man das Baryum mit Schwefelsäure und bestimmt endlich die Phosphorsäure mit Magnesiamischung.

Aus den bisherigen Veröffentlichungen über die Monazitanalyse ist nicht zu entnehmen, dass die in den wässerigen Auszug der Schmelze gehende Thonerde berücksichtigt wurde.

II. Untersuchung des wasserunlöslichen Teiles der Schmelze.

Derselbe besteht hauptsächlich aus Carbonaten und Oxyden der seltenen Erden; er ist braun gefärbt infolge der Anwesenheit von Praseodymsuperoxyd und Eisenoxyd. Blomstrand hatte die Schwerlöslichkeit dieses Oxydgemisches in Säuren hervorgehoben und an unvollständige Aufschliessung gedacht. Es gelingt indessen stets leicht eine glatte Lösung zu erzielen, wenn man die Masse mit Salzsäure und 2—3 gr Jodkalium erwärmt. Durch die entstehende Jodwasserstoffsäure findet eine energische Reduktion der anwesenden Dioxyde statt, insbesondere des Ceroxyds, welches der Lösung durch Salzsäure allein widersteht. Das Jod und der überschüssige Iodwasserstoff sind aus der Lösung leicht durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure zu entfernen. Hiebei entstand häufig ein unlöslicher Rückstand von 0,10 bis 0,35%, welcher sich als Zirkonoxyd erwies.

Die salzsaure Lösung wurde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch stets eine Fällung von Platinsulfid eintrat, herrührend von dem zur Aufschliessung benützten Gefäss. In der von Platin befreiten Flüssigkeit muss vor der Trennung der Basen erst der kleine Teil der Phosphorsäure, welcher nicht in den alkalischen Auszug überging, berücksichtigt werden. Die älteren Autoren haben denselben unbeachtet gelassen, doch beträgt seine Menge

bis 0,3 % P_2O_5. Ich fällte diese restierende Phosphorsäure, nachdem die Salzsäure durch Salpetersäure verdrängt war, mit Molybdänlösung.

Die Entfernung des überschüssigen Molybdäns, welche bekanntlich nicht durch einfache Fällung mit Schwefelwasserstoff möglich ist, gelang auf folgende Weise: das molybdänhaltige Filtrat wurde fast zur Trockne eingedampft; dabei krystallisiert die Molybdänsäure zum Teil aus und bleibt beim Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure ungelöst. Diese Operation wird wiederholt. Die zweite Abscheidung ebenso wie die erste mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Nun muss die Salpetersäure der Lösung durch Salzsäure vertrieben und bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Das ausgeschiedene Schwefelmolybdän filtriert man, leitet in das Filtrat bei 100° wieder Schwefelwasserstoff ein unter gleichzeitigem Übersättigen mit Ammoniak. Die am Ende überschüssiges Schwefelammon enthaltende Flüssigkeit wird mitsammt dem Niederschlag der Basen vorsichtig in eine hinreichende Menge Salzsäure (vom spez. Gew. 1,10) gespült, so dass sie schliesslich stark salzsauer ist. Die Basen sind dann in Lösung, während der Rest des Molybdäns als Sulfid sich im Niederschlag befindet, der nun filtriert und wie üblich ausgewaschen wird.

Im molybdänfreien Filtrat fällt man jetzt zur Trennung der Erden, des Eisens und Aluminiums von Calcium und Magnesium mit Schwefelammon, nachdem man genügend konzentriert und neutralisiert hat.

Der Schwefelammonniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Säure befreit, mit Soda neutralisiert und dann mit einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung in grossem Überschuss versetzt. Dadurch wird eine Trennung der Oxyde des Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym und Thor von Zirkon, Eisen und Aluminium bewirkt. Diese Fällung der Erden ist hier ganz zweckmässig, da die Oxalate derselben in Oxalsäure so gut wie unlöslich sind. Der Niederschlag wurde erst nach mehr-

stündigem Stehen filtriert und mit verdünnter Oxalsäure ausgewas hen. Sind Erden der Yttergruppe vorhanden, so können diese zum Teil in Lösung bleiben, werden aber gefällt, wenn man das Filtrat eindampft und mit reinem Wasser wieder aufnimmt. In Lösung befinden sich dann nur mehr das in Oxalsäure lösliche Zirkon, Eisen und eventuell Aluminium, deren Trennung ich vor der Untersuchung der Oxalate kurz besprechen möchte.

Man fällt die drei Elemente zusammen mit Schwefelammon, löst in wenig Salzsäure, neutralisiert mit Soda und fällt Zirkon und Aluminium mit Thiosulfat, im Filtrat das Eisen nach Oxydation mittels Ammoniak. Aus dem Thiosulfatniederschlag wird das Aluminiumhydroxyd mit heisser Kalilauge ausgezogen; das Zirkonthiosulfat kann nach dem völligen Auswaschen verglüht werden.

Die quantitative Bestimmung der Erden ist der schwierigste, weil am wenigsten ausgearbeitete Teil der Analyse.

Die von den Vorgängern Blomstrand's gebrauchten Methoden waren auf ganz falschen Voraussetzungen begründet.

Blomstrand[1]) führt an, dass die von Chydenius[2]) vorgeschlagene Fällung des Thoriums mit Thiosulfat bei sorgfältiger Beachtung, der von ihm angegebenen Bedingungen (Herstellung der Chloride) ganz befriedigende Resultate ergibt. Allein die neueren Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Anwesenheit von grösseren Mengen anderer Erden, besonders des Cers, diese mit dem Thor stets mitgefällt werden.

Hintze und Weber, sowie Fresenius[3]) prüften das Verhalten des Thoroxalates gegenüber Ammoniumoxalat und fanden, dass die von Bunsen[4]) gemachten Angaben hierüber folgendermassen zu berichtigen sind:

Versetzt man eine heisse neutrale oder schwach saure Thorchlorid- oder Thornitratlösung mit heisser konzentrierter

[1]) Journal f. prakt. Chemie 1890. 260.

[2]) Kemisk undersokning of Thorjord: Pogg. Ann. **29**, 43.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **35**, 525, **36**, 27 und 676, **37**, 94.

[4]) Pogg. Ann. **155**, 375.

Ammonoxalatlösung, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die sich nach dem Verdünnen und Erkalten auch nach mehrtägigem Stehen nicht trübt. Sind andere Erden mit in Lösung, so scheiden diese sich beim Erkalten grösstenteils aus, vollständig aber nicht. Aus der Lösung lässt sich das Thoroxalat nur durch Salzsäure wieder vollkommen ausfällen. Auf diesen Reaktionen basiert die von Hintze und Weber vorgeschlagene Trennungsmethode des Thors von den übrigen Erden. Sie ist für thorreiche Produkte wohl geeignet.

Für die Analyse des Monazits leistet sie in Verbindung mit der Thiosulfatmethode gute Dienste, wenn man folgendermassen verfährt:

Die frisch gefällten und ausgewaschenen Erdoxalate werden mit einem mässigen Überschuss einer heissen Lösung von Ammonoxalat digeriert, dann mit Wasser verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen, hernach abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und lässt den Niederschlag absitzen. Derselbe enthält alles Thor und nur kleine Mengen von Cer- und eventuellen Yttererden.

Das Thoroxalat wurde dann auf dem Gebläse verglüht. Die Farbe des Oxydes ist jetzt gelbbraun, d. h. es sind noch fremde Erden dem Thor beigemengt. Zur Entfernung derselben wird dieses unreine Thoroxyd mit unterschwefligsaurem Natrium fraktioniert. Dazu muss es erst in Lösung gebracht werden, und zwar nach den Erfahrungen Blomstrand's am besten als Chlorid. Das erreicht man durch Schmelzen des Oxyds mit Natriumkarbonat und Behandlung der Schmelze mit Salzsäure. Die neutralisierte Lösung wird gerade mit soviel Natriumthiosulfat versetzt, als zur Abscheidung nötig wäre, wenn das abgewogene Oxyd reine Thorerde gewesen wäre.

Dadurch wird ein grosser Überschuss von Thiosulfat vermieden und der ausfallende Niederschlag enthält nur wenig von den Cer- und Yttererden, dagegen sämtliches Thorium.

Wiederholt man diese Fällung unter denselben Bedingungen zweimal, so erhält man schliesslich reines Thorthiosulfat. Das Oxyd ist dann weiss, gibt kein Kathodoluminiscenzspektrum und seine Lösung kein Absorptionsspektrum mehr.

Die Filtrate sämtlicher Thorniederschläge werden vereinigt, um die darin gelösten Erden mit Ammoniak zu fällen.

Die Hydroxyde, sowie die oben von Ammonoxalat zurückgelassenen Oxalate der Cer- und eventuellen Ytererden werden verglüht und die Oxyde gemeinsam gewogen. Diese sind braun gefärbt und lösen sich in Salzsäure unter Jodkaliumzusatz auf. Die Lösung wird durch Eindampfen mit Salpetersäure von Salzsäure befreit. Die Abwesenheit von Thorium in der Lösung lässt sich feststellen durch Behandlung der konzentrierten nicht zu sauren Flüssigkeit mit starkem Hydroperoxyd. Nach Cleve geben hiebei noch ganz minimale Mengen von Thorerde einen Niederschlag.

Eine gewichtsanalytische Trennungsmethode der nun zu bestimmenden Cer- und ev. Yttererden gibt es bis jetzt nicht. Die Reindarstellung dieser einzelnen Erden gelingt nur durch langwierige fraktionierte Fällung oder Krystallisation.

Für die Ermittelung des Ceroxyds leistet die titrimetrische Bestimmungsmethode nach v. Knorre gute Dienste. Nach diesem Verfahren wird die salpetersaure Lösung mit Ammoniumpersulfat oxydiert, das überschüssige Persulfat durch Kochen mit Schwefelsäure zerstört, dann das entstandene Cerisalz durch ein abgemessenes überschüssiges Volumen Hydroperoxyd reduziert und der Ueberschuss des Superoxydes mit Permanganat zurückgemessen.

Die von Penfield gebrauchte Methode der Cerbestimmung leidet an dem Fehler, dass auch das Praseodymsuperoxyd, welches in dem Oxydgemisch vorhanden ist, mit Oxalsäure wie Ceridioxyd reagiert.

Eine annähernde Bestimmung von Neodym und Praseodym, sowie von Erbium und Samarium lässt sich spektralanalytisch ausführen durch Vergleichung der Chlorid- oder

Nitratlösung der Oxyde mit einer Lösung von bekanntem Gehalt.

Da mir reines Neodymoxyd zur Verfügung stand, so konnte ich auf diese Weise wenigstens das Neodym bestimmen.

Die Messung wurde nach folgender Beschreibung ausausgeführt:

0,5335 gr **Oxyde** (von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym) wurden mit Salzsäure und Jodkalium gelöst. Das Jod wurde durch zweimaliges Eindampfen mit Salzsäure aus der Flüssigkeit entfernt und diese alsdann in einem gewogenen Messkölbchen auf 50 ccm verdünnt und gewogen:

Gewicht des Kölbchens m. d. Lösung = 89,8 gr
„ „ leeren Kölbchens . . = 36,3 „
Gewicht der Lösung (50 ccm) = 53,5 gr

Diese Lösung wurde in ein gewogenes Becherglas gespült und wieder gewogen:

Gewicht des Becherglases m. d. Lösung = 114,7 gr
„ „ leeren Glases . . . . = 45,5 „
Jetziges Gewicht der Lösung = 69,2 gr

Das Volumen der Lösung im Becherglase war also jetzt
(50+15,7) ccm = 65,7 ccm,
wegen des beim Nachspülen hinzugekommenen Wassers.

Vergleichslösung:

0,2661 gr reines Neodymoxyd wurden in Salzsäure gelöst, auf 50 ccm gebracht und gewogen; dann wurde diese Lösung in ein gewogenes Becherglas gespült, welches denselben Durchmesser, wie das obige hatte:

Gew. des Messkolbens m. d. Lösung = 91,3 gr
„ „ leeren Kölbchens . . . = 38,9 „
Gewicht der Neodymlösung = 52,4 gr (= 50 ccm.)
Gew. des Becherglases für d. Neodymlösung leer = 43,8 gr

Die beiden Lösungen wurden nun in einem Spektroskop verglichen, dessen Spalt zur Hälfte mit einem Prisma bedeckt war, so dass von den zwei davorgehaltenen Flüssigkeiten gleichzeitig das Spektrum (übereinander) sichtbar war. Die Neodym-Lösung wurde jetzt solange verdünnt bis die koïncidierenden Linien des oberen und unteren Spektrums gleiche Intensität besassen.

Das Becherglas mit der Neodymlösung wog am Ende: 171,0 gr.

Da das Gewicht des leeren Glases . . . = 43,8 gr
und „ „ der 50 ccm Neodymlösg. = 52,4 „

Summa 96,2 gr

so berechnet sich das Volumen der Neodymlösung an der Grenze der Verdünnung zu $50 + (171{,}0 - 96{,}2) = 124{,}8$ ccm

Die Konzentration der Lösung war also $\frac{0{,}2661}{124{,}8}$ gr Neodymoxyd.

Die gleiche Neodymkonzentration hatte dann auch die zu untersuchende Lösung. Deren Neodymgehalt betrug demzufolge $\frac{0{,}2661}{124{,}8} \cdot 65{,}7$ gr Neodymoxyd, entsprechend 0,1401 gr oder 26,25 % der Erden.

Da somit die Menge des Ceroxydes und die des Neodymoxydes ermittelt war, konnte die Summe des Lanthan- und Praseodymoxydes durch Subtraktion aus der Gesamtmenge der thorfreien Erden berechnet werden.

Zu bestimmen war jetzt nur noch der Kalk in dem oben beiseite gestellten Filtrate des Schwefelammonniederschlages.

Magnesium und Alkalien waren nicht zu berücksichtigen.

Nach diesem Schema wurden fünf vollständige Analysen, eine Wasserbestimmung und eine Phosphorsäurebestimmung in besonderer Probe ausgeführt. Bei der ersten Analyse wurden sehr schlechte Resultate erhalten, weshalb sie ausgestossen wurde.

a) Wasserbestimmung.

0,6823 gr Substanz gaben beim Erhitzen auf 200° 0,0021 gr
„ Glühen . . . . 0,0042 „

Gesamt-Wasserabgabe 0,0063 gr
entsprechend **0,92** %

b) Analysen.

In dem folgenden Bericht über die Ergebnisse der Analysen sind die Resultate des wässerigen Auszuges mit denen der sauren Lösung zusammengezogen.:

I. 0,5764 gr ergaben:

0,2269 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,1447 gr P_2O_5
0,3380 gr thorfreie Erden:
davon . . . . . 0,1805 gr Ce_2O_3
Neodymoxyd . . . . . 0,0887 „ Nd_2O_3
und Lanthan- u. Prasedoxyd 0,0602 „ $(La\,Pr)_2O_3$

Thoroxyd . . 0,0575 „ ThO_2
Zirkonoxyd . . 0,0039 „ ZrO_2
Eisenoxyd . . 0,0101 „ Fe_2O_3
Thonerde . . 0,0066 „ Al_2O_3
Calciumoxyd . 0,0009 „ CaO

II. 0,7505 gr ergaben:

0,3000 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,1913 gr P_2O_5
thorfreie Erden 0,4406 gr

bestehend aus . . . 0,2340 gr Ce_2O_3
ferner . . . 0,1156 „ Nd_2O_3
und . . . 0,0796 „ $(La\,Pr)_2O_3$

Thorerde . . . 0,0759 „ ThO_2
Zirkonoxyd . . 0,0048 „ ZrO_2
Eisenoxyd . . 0,0138 „ Fe_2O_3
Thonerde . . . 0,0063 „ Al_2O_3
Calciumoxyd . 0,0015 „ CaO

III. 0,9076 gr ergaben:

0,3610 gr $Mg_2P\,O_7$ entsprechend 0,2302 gr P_2O_5
thorfreie Erden 0,5337 gr
bestehend aus . . . 0,2828 gr Ce_2O_3
0,1401 „ Nd_2O_3
und 0,0970 „ $(La\,Pr)_2O_3$
Thoroxyd . . 0,0926 „ ThO_2
Zirkonoxyd . . 0,0053 „ ZrO_2
Eisenoxyd . . 0,0168 „ Fr_2O_2
Thonerde . . 0,0069 „ Al_2O_3
Kalk . . . . 0,0023 „ CaO

IV. 0,5004 gr ergaben:

0,2018 gr $Mg_2P_2O_7$; entsprechend 0,1287 gr P_2O_5
thorfreie Erden 0,2932 gr
bestehend aus . . . 0,1554 gr Ce_2O_3
0,0766 „ Nd_2O_3
und 0,0536 „ $(La\,Pr)_2O_3$
Thoroxyd . . 0,0497 „ ThO_2
Zirkonoxyd . . 0,0025 „ ZrO_2
Eisenoxyd . . 0,0086 „ Fe_2O_3
Thonerde . . 0,0032 „ Al_2O_3
Kalk . . . . 0,0009 „ CaO

c) Phosphorsäurebestimmung.

0,2885 gr wurden wie gewöhnlich aufgeschlossen, die Schmelze aber gleich mit Salpetersäure aufgenommen. Nach Abscheidung der Kieselsäure und des Zirkonoxydes wurde die Phosphorsäure mittels Molybdänlösung gefällt und wie üblich als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Die Bestimmung ergab 0,1161 gr $Mg_2P_2O_7$
entsprechend 0,0740 d. i. in Prozenten
25,66% P_2O_5

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate in Prozenten ausgedrückt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittelwerte
P_2O_5	= 25,32	25.48	25,37	25,74	25,66	25,51%
Ce_2O_3	= 32,32	32,05	32,15	32,05		32,14 „
Nd_2O_3	= 15,39	15,40	15,43	15,30		15,38 „
*$(La\ Pr)_2O_3$	= 10,44	10,60	10,69	10,71		10,61 „
ThO_2	= 9,97	10,11	10,20	9,93		10,05 „
ZrO_2	= 0,67	0,65	0,59	0,49		0,60 „
Fe_2O_3	= 1,76	1,84	1,85	1,72		1,79 „
Al_2O_3	= 1,14	0,84	0,76	0,64		0,84 „
CaO	= 0,15	0,20	0,25	0,19		0,20 „
SiO_2	= 2,66	2,64	2,59	2,63		2,63 „
H_2O	= —	—	—	—	0,92	0,92 „
	99,82	99,88	99,69	99,42		100,59%

Vergleicht man diese Zusammensetzung des zersetzten Monazits aus dem Sande von Bandeira de Mello mit den Angaben Blomstrand's über norwegische und Uraler Monazite, so findet man eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung mit den Resultaten der gelben bis braunen Proben von Dillingsö (No. 3), Moss (No. 4) und Lönneby in Raade bei Moss (No. 5); besonders trifft das zu in Bezug auf den Thoriumgehalt.

Die Berechnung der Aequivalente aus den Mittelwerten ergibt:

P_2O_5 = 0,1796		0,1796	1	1	
Ce_2O_3 = 0,0980					
Nd_2O_3 = 0,0463	. .	0,1766	0,983		
$(La\ Pr)_2O_3$ = 0,0323				1,186	
ThO_2 = 0,0379		0,0379	0,203		
Fe_2O_3 = 0,0112					
Al_2O_3 = 0,0082	. .	0,0194	0,104		
CaO = 0,0036		0,0036	0,019	0,148	
ZrO_2 = 0,0049		0,0049	0,025		
SiO_2 = 0,0435		0,0435	0,233	0,233	

* Das Praseodym liegt zum Teil als Superoxyd vor.

Bei Betrachtung der Molekülverhältniszahlen muss man berücksichtigen, dass das Zirkonoxyd sicher mit Kieselsäure verbunden als Zirkonsilikat dem Monazit accessorisch beigemengt ist. Dafür spricht vor allem der Umstand, dass in reinem einschlussfreien Monazit niemals Zirkonoxyd gefunden wurde, ferner das häufige Zusammenvorkommen von Monazit und Zirkon.

So fand Hussak in Sao Paolo [1]) Monazite, wie Xenotime mit Einschlüssen von Zirkonkryställchen und regelmässige Verwachsungen dieser Mineralien.

Zieht man die dem Zirkonsilikat angehörige Kieselsäure von der gefundenen Menge derselben ab, so ist der restierende Betrag annähernd äquivalent dem anwesenden Thoroxyd:

$$SiO_2 : 0{,}208 — ThO_2 : 0{,}203.$$

Das könnte die Vermutung aufkommen lassen, dass das Thorium als Thorit ($ThSiO_4$) accessorisch den Monazit begleite.

Diese Auffassung vertritt auch Penfield [2]). Dagegen soll nach Blomstrand die Thorerde, gleichwie Cer- und Didymoxyd an Phosphorsäure gebunden sein. Bei der mikroskopischen Untersuchung von reinem Monazit lassen sich keine Interpositionen erkennen, welche auf die Beimengung von Thorit hindeuten. Zu Gunsten der Anschauung Blomstrand's spricht auch das Vorkommen von thorhaltigem Monazit, welcher vollkommen frei von Kieselsäure ist.

Ein derartiges Vorkommen war Gegenstand der folgenden Analyse, und es soll nach dem Berichte über dieselbe ein Vergleich der beiden Monazite zeigen in welcher Richtung die Zusammensetzung des frischen Kieselsäure freien Minerals infolge der Verwitterung sich ändert.

---

[1]) Tschermaks Mitteilungen XII. 457.

[2]) Americ. Journal of Sc. (3), 24. 1882.

Monazit aus Bandeirinha in Minas Geraes.

Unter dem von Herrn Dr. Hussak übersandten Material befanden sich auch 2 kleine Proben eines fein gewaschenen und gesiebten Sandes aus Bandeirinha, welcher sich durch seinen Reichtum an sehr kleinen frischen und vollkommen klaren Monazitkryställchen auszeichnete.

Beide Proben wurden zur Trennung von leichten verunreinigenden Mineralien in Acetylentetrabromid und dann in Methylenjodid eingetragen. Von der einen, etwas weniger feinen Probe konnten auf diese Weise circa 3 mgr Quarzkörnchen abgeschieden werden; der Rest wurde unter dem Mikroskop untersucht. Da fielen vor allem die 0,1—2 mm langen zitronengelben Kryställchen von gestrecktem monoklinen Habitus auf, welche ca. 10% des Sandes ausmachten.

Die tafeligen Kryställchen liessen deutlich das Orthopinakoid, Prisma und eine Pyramide erkennen Im parallel polarisierten Licht, auf der Fläche des Orthopinakoid liegend, zeigten sie gerade Auslöschung und infolge starker Lichtbrechung hohe Polarisationsfarben. Dadurch konnten sie leicht als Monazit erkannt werden. Häufig fanden sich in den durchsichtigen Krystallen einzelne schwarze bläschenartige Einschlüsse von Gas oder Flüssigkeit. Sie waren aber frei von Absonderungsflächen. Neben diesen wohlausgebildeten frischen Krystallen fanden sich viele Fragmente von Monazitkryställchen vor (ca. 60% der Probe), welche teils von scharfen Kanten begrenzt, teils abgerollt waren. Dieselben waren zum Teil auch noch frisch und durchsichtig, zum Teil aber schon zersetzt und durch Interposition von Eisenhydroxyd bräunlich gefärbt.

Nicht selten enthielt die Probe traubige Aggregate, von kleinen kugelig abgerundeten zersetzten Individuen. In grösserer Zahl waren auch schwarze Körnchen von Magneteisen vorhanden. Ganz selten waren kleine Bruchstücke von Säulen mit rechtwinkeligem Pleochroismus (violet zu braunrot), welche als Turmaline anzusprechen waren.

Es gelang mittels einer Nadel unter dem Mikroskop 0,75 gr reinen Monazit für die Analyse auszulesen. Eine Isolierung auf anderem Wege war deshalb ausgeschlossen, weil die begleitenden Mineralien weder im spezifischen Gewicht noch in Bezug auf die Korngrösse vom Monazit wesentlich verschieden waren.

Die zweite Probe war unreiner und noch feinkörniger. Nach Abscheidung der leichten Partikelchen mittels Acetylentetrabromid und Methylenjodid blieb ein Monazitreiches Gemenge von der gleichen Zusammensetzung wie der Rest der ersten Probe. Es liessen sich aus demselben 0,5 gr frische Monazitkörnchen aussuchen, welche mit der Ausbeute von Probe I vereinigt wurden. Dieses gesamte Analysenmaterial wurde zunächst zu einer Bestimmung des spezifischen Gewichts mittelst des Pyknometers benützt und ergab $D_{22} = 4{,}960$.

Dann wurde es im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die qualitative Analyse, ausgeführt wie bei dem Monazit aus Bandeira, zeigte die Anwesenheit von:

Phosphorsäure, Cer-, Neodym-, Praseodym- und Lanthanoxyd, Thoroxyd, Eisenoxyd und Spuren von Kalk.

Abweichend von dem zersetzten Bandeira-Monazit enthielten also diese frischen Krystalle des Bandeirinha-Vorkommens keine Kieselsäure, kein Zirkonoxyd, kein Wasser, wohl aber Thoroxyd.

Die quantitative Analyse war etwas vereinfacht wegen der Reieheit des Materials, wurde aber ebenfalls nach dem Schema für den Monazit von Bandeira de Mello ausgeführt une zwar zweimal mit ziemlich übereinstimmenden Werten:

I. 0,4152 gr ergaben:

0,1907 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend: 29,29% P_2O_5

thorfreie Erden: 0,2899 gr

bestehend aus:

0,1404 gr Ceroxyd CeO_2 = 32,26 % Ce_2O_3

0,0704 „ Neodymoxyd = 16,97 „ Nd_2O_3

0,0791 „ $(La\ Pr)_2O_3$ = 19,04 „ $(La\ Pr)_2O_3$

Thoroxyd	= 0,0050 gr entsprechend	1,21%	ThO_2
Eisenoxyd	= 0,0029 gr „	0,70 „	Fe_2O_3
Calciumoxyd	= 0,0004 gr „	0,10 „	CaO
	Summe:	99,57 %	

II. 0 4601 gr ergaben:
0,2111 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend:
P_2O_5 = 0,1338 gr = 29,07% P_2O_5
thorfreie Erden 0,3232 gr
bestehend aus:

Ceroxyd	= 0,1575 gr =	32,65%	CeO_2
Neodymoxyd	= 0,0766 gr =	16,65 „	Nd_2O_3
Praseodym- u. Lanthanoxyd	= 0,0891 gr =	19,37 „	$(Pr\,La)_2O_3$
Thoroxyd	0,0045 gr entsprechend	0,97 „	ThO_2
Eisenoxyd	0,0024 gr „	0,52 „	Fe_2O_3
Calciumoxyd	0,0004 gr „	0,09 „	CaO
	Summe:	99,32%	

Zusammenstellung der Resultate in Prozenten:

	I.	II.	Mittelw.
P_2O_5 =	29,29	29,07	29,18%
Ce_2O_3 =	32,26	32,65	32,46 „
Nd_2O_3 =	16,97	16,65	16,81 „
$(Pr\,La)_2O_3$ =	19,04	19,37	19,21 „
ThO_2 =	1,21	0,97	1,09 „
Fe_2O_3 =	0,70	0,52	0,61 „
CaO =	0,10	0,09	0,10 „
	99,57%	99,32%	99,46%

Aus dem Mittelwerte berechnen sich folgende Aequivalente:

P_2O_5 = 0,2063	0,2063	1	1
Ce_2O_3 = 0,0990 Nd_2O_3 = 0,0507 $(La\,Pr)_2O_3$ = 0,0582	0,2079	1,007	
ThO_2 = 0,0043	0,0043	0,020	1,053
Fe_2O_3 = 0,0038 CaO = 0,0017	0,0055	0,026	

Das Verhältnis von Phosphorsäure (P_2O_5) zu den Basen ist demzufolge sehr nahe 1 : 1.

Zieht man die kleinen Mengen von Calcium- und Eisenoxyd von den gefundenen Resultaten ab und rechnet den Rest auf 100 um, so ergibt sich folgendes Verhältnis von $P_2O_5 : R_2O_3 : ThO_2$. (Das Molekulargewicht von R_2O_3 kann zu 328 angenommen werden, da das Atomgewicht der Elemente R, nämlich Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym im Mittel bei 140 liegt).

P_2O_5 = 29,58% entsprechend 0,208
R_2O_3 = 69,31 „ „ 0,206
ThO_2 = 1,11 „ „ 0,004

Für das reine Cerphosphat berechnet sich:

P_2O_5 = 30,21%
Ce_2O_3 = 69,70 „

Daraus geht hervor, dass der analysierte Monazit ein Cer-Lanthan-Didymorthophosphat ist, in welchem ein Teil der dreiwertigen Erdmetalle durch Thorium versetzt ist.

Die Analyse führt hier zu einer Auffassung der Konstitution des Monazits, welche schon früher von einigen Forschern[1]) adoptiert wurde. Doch hatte bekanntlich Blomstrand[2]) die Vermutung ausgesprochen, dass die Kieselsäure einen wesentlichen Bestandteil des Minerals bilde, und dass sie bei früheren Analysen deshalb nicht erwähnt ist, weil man sie übersehen hatte.

In dem frischen Monazit von Bandeirinha konnte ich indessen trotz mehrfach angestellter sorgfältiger Prüfung keine Spur von Kieselsäure nachweisen.

Für die Entscheidung der Frage nach der Bedeutung des Thors im Monazit ist die genaue Feststellung, dass es thorhaltige Monazite ohne Kieselsäuregehalt gibt, von Wichtigkeit. Durch diesen Nachweis fällt von selbst die Theorie Penfield's, das Thorium gehöre beigemengtem Thorit an,

[1]) Siehe Rammelberg Mineralchemie, Monazit.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 274—275, 1890.

sowie die Blomstrand's, dass das Thoroxyd zum Teil an Kieselsäure gebunden ist.

Der von einigen Forschern aufgestellten Annahme. das Thoroxyd vertrete Zirkon-, Titan- oder Siliciumdiox d und spiele demgemäss die Rolle einer schwachen Säure steht die Thatsache gegenüber, dass Thoroxyd ganz unbefähigt ist, selbst beim Schmelzen mit Ätzkali Salze zu bilden, und in allen Verbindungen sich als ausgesprochene Base verhält, die mit schwachen Säuren beständige Verbindungen eingeht.

Es bleibt also nur anzunehmen, dass das Thor gleich Cer, Lanthan und Didym vollends an Phosphorsäure gebunden ist. Dem reinen Monazit darf dann die vorläufige empirische Formel zugeschrieben werden:

$$x \,.\, (Ce, La, Nd, Pr) \,.\, y\, Th_3\, (PO_4)_4$$

Durch die Zersetzung dieses gemischten Phosphates infolge der Einwirkung der natürlichen Wässer und Atmosphärilien nimmt der Gehalt an Phosphorsäure ab, während Kalk und Eisen und Wasser in das Mineral einwandern. Dabei findet eine schon von Blomstrand und Penfield konstatierte Anreicherung des Thors statt. Das erklärt sich einfach dadurch, dass Thoriumphosphat schwerer löslich ist, als der Rest der Phosphate.

II. Xenotime.

Der Xenotim oder Ytterspat ist nächst dem Monazit das wichtigste natürliche Phosphat der seltenen Erden. Er enthält aber hauptsächlich die Metalle der Yttergruppe: Yttrium, Erbium, Gadolinium und die verwandten noch immer unbestimmten Erden. Er krystallisiert quadratisch, teils rein pyramidal, teils prismatisch.

Xenotim ist nicht so verbreitet wie Monazit, findet sich aber wie dieser, in Granit und Gneiss, und als Bestandteil von Gold und Diamant führenden Sanden.

Der brasilianische Xenotim wurde zum ersten Male chemisch von Gorceix[1]) untersucht. Er veröffentlichte über das Vorkommen von schönen grossen Xenotimkrystallen in den Sanden von Dattas bei Diamantia eine Arbeit, auf die ich unten zurückkommen werde. Die letzten Nachrichten zugleich mit einer Geschichte des Minerals brachte E. Hussak[2]). Dieser legte in der betreffenden Abhandlung die Resultate genauer optisch-krystallographischer Untersuchungen über den brasilianischen Xenotim nieder.

Eine sehr gute Probe des von ihm hauptsächlich beschriebenen Xenotims aus den Sanden von Dattas übersandte Herr Dr. Hussak in liebenswürdiger Zuvorkommenheit Herrn Professor Muthmann. Das Material wurde von E. H. Kraus[3]) ausführlich krystallographisch untersucht. Die chemische Analyse ergab ein auffallendes Resultat. Sie soll im folgenden mitgeteilt sein.

Zur Untersuchung wurden möglichst frische hellgefärbte Krystalle verwendet. Das spezifische Gewicht betrug nach mehreren hydrostatischen Bestimmungen im Mittel 4,587 bei 20° an 1—2 gr schweren Stücken.

Vor dem Löthrohr ist das Mineral unschmelzbar, beim Glühen erleidet es keine Gewichtsabnahme. Mit Soda auf Kohle geglüht gibt es eine Masse, welche feuchtes Silber

[1]) Comptes rend. 1886. 102, 1024.
[2]) Tschermaks Mitteilungen XII. 466.
[3]) Zeitschr. für Krystallogr. **34**, 271.

schwärzt. Schmilzt man das feine Pulver mit Ätzkali im Silbertiegel. so wird das Mineral vollständig aufgeschlossen. Bei solchen Schmelzversuchen mit einem schwefelfreien, aber organische Substanzen enthaltenden Ätzkali wurde die Silberschale beim Befeuchten mit Wasser sofort geschwärzt. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass das Mineral Schwefel enthält.

Die Probe auf Kieselsäure in einem kleinen Platin-Tiegel ergab deren Abwesenheit. Salz- und Salpetersäure greifen das Pulver kaum an, von konzentrierter Schwefelsäure wird es vollständig aber sehr langsam zersetzt.

Digerierte man das feine Mineralpulver längere Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium auf dem Wasserbade, so konnte man in dem alkalischen Auszug deutlich Schwefelsäure nachweisen. Gegenversuche mit der Sodalösung allein gaben diese Reaktion nicht.

Über die Wirkung und Anwendbarkeit der üblichen Aufschlussmittel lässt sich das Gleiche anführen, was beim Monazit erwähnt wurde. Nur kommt hier noch hinzu, dass auf einen Schwefelgehalt des Minerals Rücksicht genommen werden muss.

Für die qualitative sowie für die quantitative Analyse wurde im folgenden das Pulver mit kohlensaurem Natrium (5 fache Menge) geschmolzen.[1])

a. **Qualitative Analyse.**

Der wässerige Auszug der Schmelze enthielt an Alkali gebunden, Phosphorsäure und Schwefelsäure, dagegen keine Erden, kein Aluminium und keine Kieselsäure.

Der wasserunlösliche Teil der Schmelze war von rötlich weisser Farbe. Er löste sich glatt in Salz-, sowie Salpetersäure. Aus der Lösung fiel mit Schwefelwasserstoff nur Platin vom Tiegel.

Das Filtrat des Platinsulfides hinterliess beim Eindampfen

[1]) Die Prüfung auf Alkalien wurde in einer mit Schwefelsäure aufgeschlossenen Probe angestellt; sie ergab negatives Resultat.

zur Trockne keinen in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstand, enthielt also keine Kieselsäure und kein Zirkon.

Mit Schwefelammon gab die Lösung einen grünlich gefärbten Niederschlag, der sich leicht in Salzsäure löste. Diese Lösung wurde durch Abdampfen völlig von Salzsäure befreit, dann wurden die Erden mit einem grossen Überschuss von kalt gesättigter Oxalsäure gefällt. Die Oxalate hatten weisse Färbung mit einem deutlichen Stich ins Rote, sie gaben beim Verglühen ein rötliches Oxydgemisch. Dieses löste sich in Salzsäure vollkommen auf. Die erhaltene Flüssigkeit liess sehr deutlich das Absorptionsspektrum von Erbium erkennen, jedoch keine Andeutung von Neodym oder Praseodym.

Eine Probe auf Cer mittels Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak hatte negatives Resultat, ebenso eine solche auf Titan.

Durch Eindampfen mit Schwefelsäure wurden die Chloride in Sulfat verwandelt und letztere auf ihre Kathodoluminiscenz [1]) untersucht. Es waren hier die Linien wahrzunehmen, welche man bis vor kurzem als charakteristisch für Yttrium und Gadolinium angesehen hatte. Es fehlten jedoch die glänzenden Linien des Lanthans.

Nach neueren Untersuchungen sollen die Emissionsspektra der farblosen Erden (wie Yttrium, Gadolinium, Lanthan) durch die Anwesenheit von kleinen Mengen farbiger Erden hervorgerufen werden. Wie oben hervorgehoben konnte man aber im Absorptionsspektrum der Chloridlösung von farbigen Erden nur Erbium wahrnehmen. Aus der Farbe der Oxalate geht aber wohl hervor. dass ausser Erbium eine grosse Menge anderer und zwar farbloser Erden (Yttrium und Gadolinium?) zugegen sind. Dies wird bestätigt durch das niedere Aequivalent der Oxyde. Zur Ermittelung des Aequivalentgewichtes wurden die bis zur Gewichtskonstanz geglühten Oxyde nach Krüss [2]) in die neutralen wasserfreien Sulfate übergeführt.

[1]) Muthmann u. Baur, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1748

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 92.

Zwei Bestimmungen ergaben nachfolgende Werte:

I. Angewandte Oxyde = 0,4467 gr
wasserfreie Sulfate = 0,8703 „
SO_3 = 0,4236 gr
($3SO_3$)

Aus $0{,}4236 : 0{,}4467 = 240 : R_2O_3$
berechnet sich: R_2O_3 = 253,08 und R^{III} = 102,54

II. Angewandte Oxyde = 0,2814 gr
wasserfreie Sulfate = 0,5376 „
SO_3 = 0,2562 gr

$0{,}2562 : 0{,}2814 = 240 : R_2O_3$
ergibt:
R_2O_3 = 255,8
R = 103,9

Im Mittel beträgt demnach das Molekulargewicht des Oxydgemisches R_2O_3 = 254,5 und das Atomgewicht für
R = 103,22

Da die Anwesenheit von Gadoliniumoxyd nach obigem nicht mit Sicherheit aus dem Luminiscenzspektrum angenommen werden darf und bis jetzt keine andere hier anwendbare, analytische Methode für den Nachweis dieses Elementes bekannt ist, so muss die Frage nach dessen Vorkommen in Xenotim bis zur Durchführung grösserer Fraktionierungen offen bleiben.

Im Filtrat des Oxalsäureniederschlages befand sich etwas Eisen und Phosphorsäure.

Das Resultat der qualitativen Untersuchung war also:
Phosphorsäure, Schwefelsäure,
Yttria (Gadolinium?) Erbiumoxyd und Eisenoxyd.

Aluminium, Kalk und Magnesium waren nicht in bestimmbarer Menge nachzuweisen.

Befremdend an diesem Befunde war der Gehalt an Schwefelsäure. Dieselbe konnte nicht allein in einem Krystalle, sondern in allen einzeln untersuchten Stücken nachgewiesen werden.

Das war um so auffallender, als die angestellten Messungen an den Krystallen vollkommene Uebereinstimmung mit den an Xenotim bestimmten Winkeln ergaben und weder Gorceix in seinen Analysen desselben Vorkommens in Dattas, noch die übrigen Angaben über andere Xenotimvorkommen von einem Schwefelsäuregehalte etwas aussagen.

Welche Rolle die Schwefelsäure in dem Minerale spielt lässt sich aus dem Befunde der quantitativen Analyse ersehen.

b. **Quantitative Analyse.**

Die Aufschliessung durch Schmelzen mit Soda geht hier sehr leicht. Es genügt ein halbstündiges Glühen mit der drei- bis vierfachen Menge kohlensauren Natriums auf dem Gebläse um das Mineral vollkmmen zu zersetzen. Die wässerige Auflösung der Schmelze enthielt keine Erden, dagegen sämtliche Schwefelsäure und die Phosphorsäure bis auf 0,1 % etwa.

Erstere wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure als Baryumsulfat, letztere nach der Entfernung des Baryums mit Magnesiamischung gefällt.

Der wasserunlösliche Teil kann nach 2 Methoden untersucht werden:

Nach der einen löst man ihn in Salpetersäure, fällt die kleine Menge Phosphorsäure mit Molybdänlösung aus, entfernt im Filtrat nach früheren Angaben den Molybdänüberschuss und trennt das Eisen und die Erden mittels Natriumacetat durch wiederholte Fällung. Bei Abwesenheit von Phosphorsäure werden nämlich die Yttererden durch essigsaures Natrium nicht gefällt.

Nach der zweiten Methode wird der wasserunlösliche Teil in Salzsäure gelöst, sämtliche freie Säure durch Abdampfen zur Trockne vertrieben, dann mit Oxalsäurelösung aufgenommen. Dadurch werden die Erden gefällt, während Eisen und Phosphorsäure in Lösung gehen und wie üblich bestimmt werden.

Ist Calcium in grösserer Menge anwesend, so wendet man am Besten die erste Methode an und fällt in der Phosphorsäure und Molybdän freien Lösung die Erden und das Eisen, sowie eventuell vorhandene Thonerde erst mit Schwefelammon, um sie von Calcium und etwaigen Magnesium zu trennen. Die Methode II empfielt sich bei Abwesenheit von Kalk.

Nach den beiden Methoden wurde je eine Analyse ausgeführt.

I. (Phosphorsäure im unlöslichen Teil durch Molybdän getrennt).

0,4250 gr ergaben:

0,0759 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0260 gr SO_3
0,2232 gr $Mg_2P_2O_7$ „ 0,1423 gr P_2O_5
Erden . . . . . 0,2559 gr R_2O_3
Eisenoxyd . . . 0,0008 gr Fe_2O_3

II. (Phosphorsäure im Filtrat der Oxalate mit Eisen zusammenbestimmt).

0,5614 gr ergaben [1]):

0,2952 gr $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0,1882 gr P_2O_5
Erden . . . . . 0,3384 gr R_2O_3
Eisenoxyd . . . . 0,0011 gr Fe_2O_3

III. Ausserdem wurden noch einige Schwefelsäurebestimmungen in besonderen Proben ausgeführt, welche teils zu hohe Werte ergaben.

1) 0,4052 gr (Schmelze in Salzsäure gelöst und daraus direkt die Schwefelsäure gefällt):
ergaben: 0,1029 gr $BaSO_4$ entsprech. 0,0353 gr SO_3
= 8,72% „

2) 0,3954 gr (ebenso behandelt wie in 1)
ergaben: 0,1167 gr $BaSO_4$ entsprech. 0,0400 gr SO_3
= 10,12% „

3) 0,4585 gr (auf gleiche Weise behandelt)
ergaben: 0,0646 gr $BaSO_4$ entsprech. 0,0277 gr SO_3
= **6,05**% „

[1]) Die Schwefelsäurebestimmung dieser Analyse ist missglückt.

4) 0,5066 gr

ergaben: 0,0898 gr $BaSO_4$ entsprech. 0,0307 gr SO^3
= 6,09% „

Die auffallend hohen Zahlen der Schwefelsäurebestimmungen in Probe 1 und 2 rühren von mitgerissenen Erden her. Durch Auslaugen des Bariumsulfates mit heisser Salzsäure lassen sich diese entfernen. So wurden die Resultate von Probe 3 und 4 erhalten.

Das Mittel aus der Schwefelsäurebestimmung in der ersten Analyse und den beiden letzten Werten ergibt sich aus der Tabelle:

SO_3 aus	Analyse I	=	6,13%
„ „	Probe III_3	=	6,05 „
„ „	„ III_4	=	6,09 „
	Mittel	=	6,09% SO_3

Die gefundenen Werte betragen in Prozenten:

	I.	II.	III.	Mittel
SO_3	= 6,13	—	6,05 und 6,09	6,09%
P_2O_5	= 33,50	33,52	—	33,51 „
Erden R_2O_3	= 60,21	60,28	—	60,25 „
Fe_2O_3	= 0,20	0,20	—	0,20 „
				100,05%

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Erbium zu den farblosen Erden: Yttrium und etwa Gadolinium, wurde der Gehalt an Erbiumoxyd spektralanalitisch bestimmt.

0,8641 gr bis zur Konstanz geglühte eisenfreie Oxyde wurden in 100 ccm Salzsäure gelöst.

Ebenso wurden 0,3032 gr reines Erbiumoxyd gelöst und diese Lösung mit der ersteren in Gläsern von gleichem Durchmesser spektroskopisch verglichen. Die reine Erbiumlösung musste auf 170 ccm verdünnt werden, damit die Intensität in der Absorption bei beiden Lösungen die gleiche war.

Der Gehalt an Erbiumoxyd pro 1 ccm war alsdann in beiden Flüssigkeiten derselbe und zwar:

$$\frac{0{,}3632}{170} = 0{,}00213 \text{ gr } Er_2O_3$$

Der Erbiumgehalt der Xenotimerden betrug demnach im gesamten:

100 . 0,00213 gr = 0,213 gr auf 0,8641 gr Oxydgemisch
d. i 24,6% des Oxydgemisches.

Der Rest von 75,4% besteht aus farblosen Erden (Yttria und vielleicht Gadoliniumoxyd).

Die Zusammensetzung der 60,25% Erden des Mittelwertes wird dann durch folgende Zahlen ausgedrückt:

Yttria (+ Gadoliniumoxyd) = 45,43%
Erbiumoxyd = 14,82 „
60,25%

Die Berechnung der Aequivalente führt auf das Verhältnis der Phosphorsäure zur Schwefelsäure und zu den Basen: 3:1:3

	Mittelwerte				
P_2O_5	= 33,51%	entspricht:	0,2359	0,2359	3,09
SO_3	= 6,09 „	„	0,0761	0,0761	1
$(Gd_2O_3) + Y_2O_3$	= 45,43 „	„	0,2009	0,2413	3,17
Er_2O_3	= 14,82 „	„	0,0390		
Fe_2O_3	= 0,20 „	„	0,0014		

Davon lässt sich die Formel ableiten: $3P_2O_5 . SO_3 . 3R_2O_3$.

Es lag also in dem analysierten Mineral ein Sulfatophospat von Yttrium und Erbium vor und damit kein eigentlicher Xenotim, da dieser Name einem völlig Schwefelsäure freien Mineral angehört. Die eigentümliche Zusammensetzung des Minerals berechtigt vielleicht zu einem neuen Namen. Herr Professor Muthmann nannte es zu Ehren von Herrn Dr. Hussak in Sao Paolo, dessen Liebenswürdigkeit wir das Material verdanken, Hussakit.

Wie aber früher gesagt stimmen die Krystalle des Hussakit geometrisch genau mit denen des Xenotim überein. Im Allgemeinen schliesst man aus genauer Uebereinstimmung der Krystallform auf Identität. Es liegt nun die Vermutung nahe, dass alle Xenotimanalysen an mehr oder weniger zersetztem Material ausgeführt wurden, was ganz gewiss bei

Blomstrand's Analysen der Fall war. Es ist nun leicht möglich, dass bei der Verwitterung des Hussakit durch die natürlichen gewöhnlich schwach alkalischen Wässer die Schwefelsäure ausgelaugt und dadurch das Sulfatophosphat in das gewöhnliche Yttrium-Erbiumorthophosphat übergeführt wurde.

In der That gibt das fein gepulverte Mineral beim Digerieren mit heisser Sodalösung an diese einen Teil seiner Schwefelsäure ab. Wenn obige Vermutung richtig ist, so sind die opaken Xenotime als Pseudomorphosen des Orthophosphates nach Hussakit zu betrachten, und es wäre anzunehmen, dass nicht vollständig zersetzte Xenotime noch einen Gehalt an Schwefelsäure erkennen lassen.

Das scheint nun auch der Fall zu sein, wie folgende zwei Untersuchungen an halb zersetzten Xenotimen ergeben.

Xenotim aus Bandeira de Mello.

Der eine zu diesen Untersuchungen verwendete Xenotim wurde aus dem Seite 8 erwähnten Sande von Bandeira de Mello ausgelesen. Dieser Sand enthält neben Monazit ziemlich grosse Mengen von Xenotim in Form kleiner Pyramiden von trüb braungelber bis dunkelbrauner Farbe. Merkwürdigerweise tritt der Xenotim in diesem Sande nie in prismatischer Form auf. Die ausgesuchten Krystalle waren undurchsichtig und weitgehend zersetzt.

Die qualitative Analyse ergab dennoch die Anwesenheit von Schwefelsäure, ausserdem von Wasser, Kalk, Magnesia, Eisen und Thonerde sowie Kieselsäure neben den übrigen Bestandteilen.

Die quantitative Untersuchung konnte nach dem oben gegebenen Schema vorgenommen werden, nur war im wässerigen Auszug der Schmelze ausser Schwefelsäure und Phosphorsäure auch Kieselsäure und etwas Thonerde zu bestimmen. Für die Analyse des wasserunlöslichen Restes der Schmelze wurde die erste von den zwei hiefür angegebenen Methoden befolgt und zwar mussten die Erden

zusammen mit Eisen- und Aluminiumoxyd zur Trennung von Kalk und Magnesium durch Schwefelammon erst abgeschieden werden.

Die Erden wurden aus den vereinigten Filtraten der Aluminium-Eisenacetatfällungen mit Oxalsäure niedergeschlagen und heftig verglüht. Ausgeführt wurden zwei Analysen.

I. 0,6855 gr ergaben:

	SiO_2 = ...	0,0045 gr	SiO_2
$BaSO_4$ = 0,0521 gr	entsprechend	0,0179 „	SO_3
$Mg_2P_2O_7$ = 0,2946 gr	„	0,1878 „	P_2O_5
	Erden	0,4115 „	R_2O_3
	Eisenoxyd	0,0313 „	Fe_2O_3
	Thonerde	0,0075 „	Al_2O_3
	Calciumoxyd . . .	0,0172 „	CaO
	Magnesiumoxyd . .	0,0034 „	MgO
	Wasser	0,0023 „	H_2O

II. 0,5964 gr ergaben:

	Kieselsäure	0,0035 gr	SiO_2
$BaSO_4$ = 0,0453 gr	entsprechend	0,0163 „	SO_3
$Mg_2P_2O_7$ = 0,2560 gr	„	0,1631 „	P_2O_5
	Erden	0,3071 „	R_2O_3
	Eisenoxyd	0,0268 „	Fe_2O_3
	Thonerde	0,0072 „	Al_2O_3
	Calciumoxyd . . .	0,0155 „	CaO
	Magnesiumoxyd . .	0,0025 „	MgO
	Wasser	0,0024 „	H_2O

Auf 100 umgerechnet entsprechen die gefundenen Werte folgendem:

	I.	II.	Mittel	Aequivalente
SiO_2 =	0,65%	0,59%	0,62%	0,0103
SO_3 =	2,62 „	2,74 „	2,68 „	0,0335
P_2O_5 =	27,40 „	27,35 „	27,37 „	0,1927
[1]) R_2O_3 =	60,03 „	59,87 „	59,95 „	0,1596
Fe_2O_3 =	4,58 „	4,50 „	4,54 „	
Al_2O_3 =	1,10 „	1,22 „	1,16 „	
CaO =	2,51 „	2,60 „	2,55 „	0,0571
MgO =	0,49 „	0,41 „	0,45 „	
H_2O =	0,34 „	0,40 „	0,37 „	
	99,72%	99,68%	99,69%	

[1]) Der Berechnung des Aequivalents von R_2O_3 ist das

nach der früher angegebenen Methode ermittelte Molekulargewicht R_2O_3 = 249,7 zu Grunde gelegt.

(0,3196 gr Oxyde ergaben 0,6267 gr Sulfate.)

Die spektralanalitische Bestimmung des Erbiums ergab:

Er_2O_3 = 22,8% des Gemisches

Y_2O_3 (Gd_2O_3) = 77,2 „ „ „

Aus den Resultaten der Analyse lässt sich eine rationelle Formel des Minerals nicht berechnen, ebenso wenig wie das bei der folgenden Analyse eines Xenotims aus einem sehr feinkörnigen Sande Bahias der Fall.

Xenotim aus sehr feinem Sande.

Die Hauptmenge der 0,6388 gr betragenden Sand-Probe bestand aus Xenotimkrystallchen von pyramidaler Ausbildung und 0,1 — 0,5 mm Grösse. Dieselben waren hellgelb gefärbt, aber nicht mehr frisch, sondern erwiesen sich unter dem Mikroskop teilweise zersetzt, trübe und besassen Interpositionen von Eisenoxydhydrat.

Die begleitenden Mineralpartikelchen bestanden aus sehr frischem Monazit, opaken Magneteisen- oder Spinellkörnchen, Rutil- nnd Turmalinkryställchen. Die Verunreinigungen des Xenotims wurden unter dem Mikroskop ausgesucht nnd das reine Material wie der Xenotim von Bandeiro de Mello analysiert.

0,6199 gr ergaben:

SiO_2	= 0,0026 gr	entsprechend	0,41%
SO_3	= 0,0074 „	„	1,19 „
P_2O_5	= 0,2016 „	„	32,72 „
Erden R_2O_3	= 0,3830 „	„	61,79 „
Eisenoxyd Fe_2O_3	= 0,0220 „	„	3,55 „
		Summa	99,66%

Interessant an dem Befunde der letzten zwei halbzersetzten Xenotime ist der kleine Schwefelsäuregehalt. Es lagen also offenbar Zwischenprodukte zwischen Hussakit und Xenotim vor, aus denen die Schwefelsäure durch

Einwirkung der natürlichen Wässer zum grössten Teil, aber nicht vollständig ausgelaugt worden war.

Die Winkel des Xenotims aus dem Sande von Bandeira de Mello sind, soweit Messnngen angestellt werden konnten, die gleichen, wie die des frischen Sulfatophosphates Die Flächen sind naturgemäss matt und die Kanten grösstenteils abgerundet.

Aus dem Mitgeteilten lässt sich wohl der Schluss ziehen, dass die opaken, schwefelsäurefreien Xenotime Pseudomorphosen nach den durchsichtigen Hussakitkrystallen sind. Zur Stütze dieser Ansicht kann noch angeführt werden, dass in einigen Xenotimkrystallen von Hitterö, welche sich in der mineralogischen Staatssammlung zu München fanden, ein Schwefelsäuregehalt nachzuweisen war, während die Prüfung von andern norwegischen Xenotimen. ebenfalls aus der bayerischen Staatssammlung stammend, keine Schwefelsäurereaktion ergab. Diese Proben, welche aus Arendal, Raade bei Moos und Hitterö herrührten waren alle stark zersetzt und undurchsichtig.

III. Favas.

Mit dem Namen Favas bezeichnen die Diamantwäscher Brasiliens kugelig bis flach scheibenförmig abgerollte, dunkel gefärbte Mineralstücke von hohem spezifischen Gewichte und dichter Struktur. In einer umfassenden Abhandlung teilt E. Hussak [1]) die Geschichte der Favas mit und beschreibt die besonderes Interesse bietenden Titan- und Zirkonoxydfavas.

Eine grössere Partie Zirkonfavas hatte Herr Dr. Hussak die Güte, Herrn Professor Muthmann zur Untersuchung zu senden.

Das Material stammte zum Teil aus dem Flussbette des Rio Verdinho am Fusse der Serra de Caldas in Minas Geraës, zum Teil wurde es von Hussak auf der Höhe der Serra auf zersetztem Syenitboden gefunden, zusammen mit grossen Zirkonkrystallen. Es bestand aus abgerollten, dichten Geschiebe-Stücken. Die Farbe ist hellbraun, rotbraun, dunkelgrau bis grünlich-schwarz. Das spezifische Gewicht steht im Zusammenhang mit der Farbe Hellbraune Stücke ergaben mittels der hydrostatischen Wägung die Dichten 4,639 — 4,850 — 4,891 — 4,983 —, schiefergraue bis schwärzliche Stücke hatten 5,102 — 5,245 — und 5,402. Die Härte der Zirkonoxydfavas liegt um 7. Die helleren sind etwas weniger hart, die dunklen ritzen Quarz. Auch die chemische Zusammensetzung steht mit Dichte und Farbe im Zusammenhang.

Hussak gibt an, dass sowohl die hellere, wie die dunklere Varietät fast reine Zirkonerde mit über 97 % Zirkonoxyd vorstellt. Die folgenden Analysen ergaben allerdings etwas andere Resultate.

1.) Analyse eines hellbraunen Stückes vom spez. Gew. 4,850:

Farbe des Pulvers: gelblich-weiss, nach dem Glühen bräunlich-rot.

Bei der Untersuchung des mässig feinen Pulvers im

[1]) Tschermak's Mitteilg 18, 335.

Mikroskop erscheint die Grundsubstanz an sich farblos, aber durchsetzt von Eisenoxyd.

Vorversuche auf trockenem Wege ergaben die Anwesenheit von Wasser, Kieselsäure und Thonerde. Eine Probe, mit Fluorkalium zusammengeschmolzen, gab eine schöne Krystallisation von Zirkonfluorfluorkalium.

Durch Schmelzen mit Soda wird das Mineral nur langsam zersetzt, so dass zur völligen Aufschliessung Wiederholung der Operation nötig ist. In dem wässerigen Auszug befindet sich hauptsächlich Kieselsäure, etwas Zirkonoxyd, welches beim Abrauchen der Kieselsäure mit Fluorwasserstoff zurückbleibt, und Thonerde.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Schmelze ging bei der Behandlung mit Salzsäure unvollständig in Lösung. Der Rückstand war Zirkonoxyd und Kieselsäure. Die Lösung gab mit Hydroperoxyd die Titanreaktion; sie enthielt ausserdem Zirkon, Aluminium, Eisen und Mangan, dessen Anwesenheit sich schon durch die grüne Färbung der Schmelze zu erkennen gab. Das Zirkon wurde aus der neutralisierten Lösung mit Thiosulfat gefällt und durch sein Verhalten zu Ammonoxalat festgestellt. Thorium konnte bei dieser Probe nicht nachgewiesen werden.

Eine zweite Probe des Mineralstückes wurde 12 Stunden in einem bedeckten Platintiegel mit starker Flusssäure bei ca. 50 digeriert. Das Mineral war nach dieser Behandlung in eine gelbliche, flockige Masse verwandelt worden. Diese wurde längere Zeit auf dem Sandbade mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° erhitzt. Dann wurde der Tiegelinhalt in viel Wasser gebracht. Hiebei blieb eine kleine Menge eines weissen, flockigen Rückstandes, während die Hauptmenge der Substanz in Lösung ging. Diese Lösung enthielt keine Niob- und Tantalsäure (da beim 3 Stunden langen Kochen keine Abscheidung eintrat), ferner kein Beryllium (der Schwefelammon-Niederschlag gab beim Auskochen mit Chlorammon an dieses nichts ab)..

Durch starkes Hydroperoxyd gab die konzentrierte salzsaure Lösung des Schwefelammon-Niederschlages eine weisse Fällung von Zirkonpentoxyd und die für Titan charakteristische Gelbfärbung. Ausserdem liess sich wie bei der früheren Probe noch Aluminium, Eisen und Mangan nachweisen. Alkalische Erden, sowie Magnesium und Alkalien fehlten im Filtrat des Schwefelammon-Niederschlages.

Der in Schwefelsäure oben unlöslich gebliebene Rest bestand nur aus Zirkonoxyd. Beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Behandeln mit Wasser ging er glatt in Lösung; diese gab mit Hydroperoxyd keine Titanreaktion mehr, und schied beim Eindampfen krystallines schwer lösliches Zirkonkaliumsulfat ab.

Die qualitative Analyse ergab also die Anwesenheit von Zirkon, Kieselsäure, Titan, Eisen, Aluminium und Mangan

Für die quantitative Analyse führten die gemachten Beobachtungen zu folgender Überlegung:

Das Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali erscheint hier nicht empfehlenswert, da man die Kieselsäure nur unvollständig in den wässerigen Auszug bekommt und der Rest der Schmelze sich in Salz- und Salpetersäure nur zum Teil löst, so dass eine Wiederholung der Aufschliessung nötig ist. Entgegen den Angaben von Fresenius[1]) und Scherrer[2]) erzielt man also durch Schmelzen von Zirkonsilikat mit Soda und Auslaugen der Schmelze mit Wasser keine vollständige Trennung von Kieselsäure und Zirkonoxyd.

Linnemann[3]) schlägt für die Zirkonaufschliessung ein Gemenge von 10 Teilen Aetznatron und 1 Teil Fluorkalium vor, doch bleibt auch da noch eine kleine Menge Substanz unaufgeschlossen.

Vollkommene Zersetzung erlangt man durch Schmelzen mit dem von Marignac[4]) vorgeschlagenen sauren Kaliumfluorid.

[1]) Lehrbuch der analyt. Chemi 1895
[2]) Pogg. Annalen **59**, 481.
[3]) Monatshefte für Chemie **6**, 335.
[4]) Marignac, Annal. de Chim. et Phys. **60**, 260.

Das Zirkon wird dadurch in säurelösliches Zirkonfluorkalium übergeführt. Bei dieser Methode entgeht aber die Kieselsäure der Bestimmung. Diese muss deshalb in einer besonderen Probe durch wiederholtes Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Behandlung der zuerst zirkonhaltigen Kieselsäureabscheidung mit Flusssäure ermittelt werden.

Ausgeführt wurden zwei Analysen:

a) mit Kieselsäure-bestimmung,

b) ohne Bestimmung derselben.

a) 0,6275 gr wurden mit 5 gr kohlensaurem Natrium geschmolzen.

Der wässerige Auszug gab beim Abdampfen mtt Salzsäure einen unlöslichen Rückstand von

$SiO_2 + ZrO_2 = 0{,}1200$ gr

Nach dem Behandeln mit FH = 0,0243 „

Kieselsäure = 0,0957 gr

= 15,25% SiO_2

Der nicht flüchtige Rest 0,0243 gr wurde mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen; die Lösung nur Zirnon, kein Titan [1]), enthaltend wurde k a l t [2]) mit Ammoniak und Schwefelammon gefällt. Der Niederschlag ergab beim Glühen:

$ZrO_2 = 0{,}0246$ gr

Die in die wässerige Lösung gegangene Thonerde wurde mit Ammoniak abgeschieden;

$Al_2O_3 = 0{,}0051$ gr

= 0,81% Al_2O_3

Der wasserunlösliche Teil der Schmelze hinterliess bei andauerndem Erwärmen mit Salzsäure einen weissen Rückstand von 0,0281 gr. Dieser enthielt keine Kieselsäure [3]) und wie sich beim Aufschliessen mit Kaliumbisulfat zeigte auch kein Titan, war also nur Zirkonoxyd.

[1]) Da mit Hydroperoxyd keine Gelbfärbung entstand.

[2]) Fällt man heiss oder wäscht heiss aus, so wird das zunächst entstandene Zr (OH_4) in schwer auswaschbares $ZrO(OH)_2$ verwandelt.

[3]) Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und gasförmiger Flusssäure und folgendem Glühen hatte er nichts an Gewicht verloren.

Die salzsaure Lösung der Sodaschmelze wurde zunächst durch Schwefelwasserstoff von Platin befreit, dann zweimal zur Trockne eingedampft. Es entstand ein säureunlöslicher Rückstand, welcher erst für sich geglüht und gewogen, dann mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoff behandelt, geglüht und wieder gewogen wurde.

Rückstand vor Behandlung mit Flusssäure = 0,0028 gr
„ nach „ „ „ = 0,0021 „
SiO_2 = 0,0007 gr
= 0,10% SiO_2

Der mit Flusssäure nicht flüchtige Rest (0,0021 gr) wurde mittelst Kaliumbisulfat aufgeschlossen und mit der salzsauren Lösung vereint. In dieser war noch Zirkon, Titan, Eisen, Mangan und eventuelles Aluminium zu bestimmen. Von diesen Bestandteilen bildet das Zirkonoxyd die Hauptmenge (99% der Summe), daher erscheinen die mehr oder weniger komplizierten Methoden der Trennung von Zirkon, Titan und Eisen: das Salzsäure-Aetherverfahren von Hanriot,[1]) das Schwefligsäureverfahren von Baskerville [2]) und die Abscheidung mit Kaliumjodat nach Davis jun. [3]) hier wenig angebracht.

Bequem konnte das Zirkon aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung mit 35prozentigem Hydroperoxyd abgeschieden werden. Das nach 12stündigem Stehen filtrierte Zirkopentoxyd ergab

$$ZrO_2 = 0{,}4596\,gr$$

Aus dem Zirkon freien Filtrat wurden Aluminium und Titan zusammen mittels Thiosulfat abgeschieden; im Rest wurde das Eisen und Mangan wie üblich bestimmt.

Der Thiosulfatniederschlag wurde mittels reinem Aetznatron von Thonerde befreit, (Al_2O_3 = 0,0006 gr = 0,09%) dann in konzentrierter Salzsäure gelöst. Der Gehalt an Titansäure wurde in dieser Lösung kolorimetrisch mit dem

[1]) Bull. Soc. chem. Paris **7**, 161 (1892).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 475 (1894).
[3]) Jbid. **II**, 26 (1889).

Apparat von Gallenkamp [1]) ermittelt. Die Grundlage dieser Bestimmung bildet die starke Gelbfärbung der Titansäure durch Hydroperoxyd.

Als Vergleichslösung für mehrere derartige Titanbestimmungen in den folgenden Analysen wurde eine Lösung von 0,0188 gr reinem TiO_2 in Schwefelsäure in der Verdünnung auf 250 ccm gebraucht.

Die Bestimmung ergab: 0,0032 gr TiO_2 = 0,51%.

Zusammenstellung der Resultate:

SiO_2	= 0,0964 gr	= 15,35%
ZrO_2	= 0,4842 „	= 81,64 „
TiO_2	= 0,0032 „	= 0,51 „
Fe_2O_3	= 0,0069 „	= 1,10 „
Al^2O_3	= 0,0057 „	= 0,90 „
MnO	= Spur . . .	—
Glühverluste*	. . =	0,63 „
		100,13%

*Beim Erhitzen verliert das Mineral erst bei 200° die ersren Anteile Wasser.

Eine Kieselsäurebestimmung für sich in besonderer Probe von 0,5164 gr ergab:

im wässerigen Auszug der Sodaschmelze = 0,0788 gr SiO_2
in der salzsauren Lösung . . . . = 0,0019 „ „
0,0807 gr SiO_2
entsprechend: 15,61% SiO_2

b) **Analyse durch Aufschliessen mittes KHF_2.**

0,4965 gr wurden mit Schwefelsäure befeuchtet, mit 3 gr saurem Kaliumfluorid geschmolzen und dann mit mässig konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Das Mineral wurde dadurch vollständig aufgeschlossen.

Der Zusatz konzentrierter Schwefelsäure hat den Zweck, zu verhindern, dass sich mit dem Silicium auch Titan als Fluorid verflüchtigt. Der Tiegelinhalt wurde in eine Schale

[1]) Chem. Zeitung **15**, 328.

mit Wasser gespült. Die Masse löst sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser auf.

Nach Oxydation des Eisens wurden alle Metalle kalt mit Ammoniak und Schwefelammon gefällt und wieder in Salzsäure gelöst. Diese von Alkalimetall freie Lösung kann durch Eindampfen sehr weitgehend konzentriert werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Das Zirkon wurde wieder mittels Hydroperoxyd gefällt, und die übrigen Bestandteile nach den Angaben in **a** ermittelt.

Diese Methode hat den Vorteil, dass man das Zirkon in einer Fällung und frei von Kieselsäure bekommt.

Resultate:

ZrO_2 = 0,4065 gr = 81,87%
TiO_2 = 0,0024 „ = 0,48 „
Fe_2O_3 = 0,0051 „ = 1,02 „
Al_2O_3 = 0,0040 „ = 0,81 „

2. Untersuchung eines schiefergrauen Stückes vom spez. Gew. 5,245.

Das Stück war sehr homogen und dicht, die Farbe des Pulvers hellgrau ins Grünliche spielend, nach dem Glühen war dieselbe rotbraun. Der Farbenumschlag ist dem enthaltenen Eisenhydrat zuzuschreiben.

Die qualitative Zusammensetzung ist die gleiche, wie die des braunen Stückes.

Die quantitative Analyse umfasste eine Wasserbestimmung, Kieselsäurebestimmung in alkalischer Schmelze und zwei Aufschliessungen mit Kaliumhydrofluorid.

a) Wasserbestimmung:

0,4894 gr verloren:

beim Erhitzen bis auf 200°: 0,0008 gr
„ „ „ Rotglut : 0,0015 „
Gesamtverlust = 0,0023 gr = 0,47%

b) Kieselsäurebestimmung:

0,5436 gr ergaben:

a) im wässerigen Auszug der Sodaschmelze:
0,0099 gr SiO_2
b) im wasserunlöslichen Teil der Sodaschmelz:
0,0007 gr SiO_2

Kieselsäure (SiO_2) = 0,0106 gr = 1,94%

c) Aufschliessungen mit Kaliumhydrofluorid.

1. 0,6054 gr ergaben:

ZrO_2	=	0,5647 gr	= 93,28%
TiO_2	=	0,0039 „	= 0,65 „
Fe_2O_3	=	0,0163 „	= 2,70 „
Al_2O_3	=	0,0042 „	= 0,69 „
MnO	=	Spur . . .	—

2. 0,5905 gr ergaben:

ZrO_2	=	0,5499 gr	= 93,07%
TiO_2	=	0,0034 „	= 0,58 „
Fe_2O_3	=	0,0167 „	= 2,83 „
Al_2O_3	=	0,0035 „	= 0,59 „

Mittelwerte der Analysenresultate in Prozenten:

	1. braunes Stück (D = 4,850)	2. dunkelgraues Stück (D = 5,245)
ZrO_2	= 81,75%	93,18%
TiO_2	= 0,50 „	0,61 „
Fe_2O_3	= 1,06 „	2,76 „
Al_2O_3	= 0,85 „	0,64 „
SiO_2	= 15,49 „	1,94 „
H_2O	= 0,63 „	0,47 „
	100,28%	99,60%

Aus dieser Tabelle der beiden Analysen geht hervor, dass die Dichte der Favasproben um so höher ist, je grösser der Zirkonoxydgehalt. Der wechselnde Gehalt an Kieselsäure und Zirkonoxyd weisen daraufhin, dass diese Favas Zersetzungsprodukte des reinen Zirkonsilikates sind, (Siehe auch Hussak, Tschermak's Mitteilg. **18**, 340–41.) mit dem sie zusammenvorkommen.

Beinahe reines Zirkonoxyd stellte ein von Herrn Dr. Hussak uns übersandtes Mineralstück vor, welches derselbe in Sao Paolo in einem Pyroxenfels anstehend fand. Da es in seinem Aussehen sich von den abgerollten Favas wesentlich unterscheidet und seiner Zusammensetzung nach, dem Baddeleyit gleichkommt, soll es hier unter diesem Namen beschrieben werden.

IV. Baddeleyit.

Das vorliegende Probestück dieses von Hussak [1]) 1892 in Sao Paolo entdeckten Minerals wog ca. 15 gr, war von grünlich bis grünlichblauer Farbe. Beim Auseinanderschlagen zeigte es einen gelblich-grünen frischen Kern und von diesem aus radiale Faserstruktur. Von einigen Stellen abgesehen, an welchen sich eine Limonit-ähnliche Zersetzungsschichte gebildet hatte, war das Mineral tadellos frisch; zum Unterschied der eben beschriebenen Favas.

Die Härte lag zwischen 6 und 7; das spez. Gewicht wurde mittels der hydrostatischen Wage zu 5,439 gefunden.

Dieser Wert ist jedoch infolge kleiner Einschlüsse zu niedrig, denn eine pyknometrische Bestimmung des Pulvers ergab die Zahl 5,538.

Die qualitative Untersuchung, zu der das Mineral mit Flusssäure und Schwefelsäure, sowie durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium anfgeschlossen wurde, ergab die Anwesenheit von Zirkon, Kieselsäure, Titan, Eisen, Aluminium und Wasser.

Quantitative Analyse.

a) 0,5985 gr verloren beim Glühen:

0,0022 gr Wasser = 0,38% H_2O;

mit der 10fachen Menge Soda aufgeschlossen ergaben sie:

im wässerigen Auszug: SiO_2 = 0,0029 gr = 0,48%

ZrO_2 = 0,0012 „ = 0,20 „

Al_2O_3 = 0,0025 „ = 0,41 „

Der wasserunlösliche Rest wurde auf dem Wasserbade 12 Stunden mit konzentrierter Salzsäure unter Ersatz der verdampfeuden Säure digeriert. In Lösung ging dadurch alles Eisen und Titan, Zirkon nur teilweise.

Kieselsäure war nicht mehr vorhanden.

Gefunden wurde: $\underbrace{TiO_2 + ZrO_2}$ (zusammen mit Thiosulfat gefällt)

= 0,3993 gr

[1]) Jahrbuch für Mineralogie 1892, 141 und 1893, I. 89.

davon TiO_2 (kolorimetrisch) 0,0030 gr = 0,49% TiO_2
ZrO_2 = 0,3963 gr = 66,21 „ ZrO_2
Eisenoxyd aus dem Filtrat der Zirkontitanfällung:
Fe_2O_3 = 0,0057 gr = 0,96 „ Fe_2O_3
Zirkonoxyd im säureunlöslichen Rest = 0,1836 = 30,68% ZrO_2

b) 0,4895 gr wurden mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, erst 24 Stunden der Einwirknng gasförmiger Flusssäure ausgesetzt, dann mit 3 gr KHF_2 geschmolzen und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Zirkonium, Titan und Aluminium wurden zusammen mit Thiosulfat gefällt, Thonerde mittels reiner Natronlauge ausgezogen, Titan kolorimetrisch bestimmt und Zirkonoxyd nach Ermittelung des Titans mit demselben verglüht und aus der Differenz berechnet.

Die Bestimmungen führten zu folgenden Ergebnissen:

ZrO_2	= 0,4760 gr	= 97,29%
TiO_2	= 0,0023 „	= 0,47 „
Al_2O_3	= 0,0018 „	= 0,39 „
Fe_2O_3	= 0,0043 „	= 0,87 „

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der zwei Analysen mit Blomstrand's [1]) Baddeleyit-Analyse verglichen:

	I. Mittel aus den 2 Analysen,	II. Baddeleyit v. Blomstrand
ZrO_2	= 97,19%	96,52%
SiO_2	= 0,48 „	0,70 „
TiO_2	= 0,48 „	—
Fe_2O_3	= 0,92 „	0,41 „
Al_2O_3	= 0,40 „	0,43 „
MnO	= Spur	0,10 „
CaO	= nicht bestimmbar	0,55 „
Alkalien	= —	0,42 „
Wasser	= 0,38%	—
Unbekanntes	= —	0,39 „
	99,85%	99,52%

[1]) Jahrbuch für Mineral. und Geol. 1893, I. 89.

Mit dieser grossen Ähnlichkeit in der quantitativen Zusammensetzung stimmt auch das gleiche Verhalten des untersuchten Minerals und des Baddeleyits gegen Säuren und vor dem Löthrohr u. s. w. überein.

Auffallend ist der Gehalt an Titan in diesen Zirkonmineralien, welchen allerdings weder Hussak noch Blomstrand beobachtet oder erwähnt haben. Wahrscheinlich steht der Reichtum des Muttergesteins der Favas und des Baddeleyits an Titanmineralien damit in genetischem Zusammenhang.

V. Senaïte.

Einen wertvollen Bestandteil des von Hrn. Dr. Hussak übersandten überaus mannigfaltigen Materials bildeten zwei Proben eines im April 1898 von Hussak und Prior[1]) beschriebenen neuen Minerals, dem diese Forscher den Namen Senaït gegeben. Es ist ein Titan-Eisenmineral mit einem nicht geringen Gehalt an Mangan und Blei.

Dasselbe wurde in den Diamantsanden von Diamantina in Form abgerundeter, zersetzter Körner, zum Teil aber auch gut erhaltener Krystalle gefunden. Nach den krystallographischen Untersuchungen Hussak's gehört das Mineral der rhomboedrisch-tetartoedrischen Abteilung des hexagonalen Systems an. Hussak teilt die Resultate seiner Messungen in der angeführten Abhandlung mit.

Die von ihm und Prior untersuchte Probe stammte aus Dattas in Diamantina. Sie war schwarz, von muscheligem Bruch und halbmetallischem Glasglanz. Die Farbe des Pulvers war bräunlich-schwarz. H = 6 und darüber. Das spezifische Gewicht wechselte von 4,2—5,3.

Von den mir zur Verfügung gestellten Proben stammte die eine auch aus Dattas und war in ihren äusseren Eigenschaften völlig identisch mit dem von Hussak beschriebenen Material. Die andere stammte aus Curalinho und wich in ihren physikalischen Eigenschaften von dem Dattas-Vorkommen ab. Sie hatte die Farbe und den Metallglanz des Galenits und besass geringere Härte.

Beide Proben waren unschmelzbar und nicht magnetisch. Grosse Verschiedenheit der beiden Proben bestand in der chemischen Zusammensetzung.

Aus Prior's Untersuchungen über den chemischen Charakter des Minerals führe ich Folgendes an:

Das Mineral wird zersetzt: von Flusssäure, beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat. Das zur Analyse verwendete Material

[1]) E. Hussak and G. T Prior, Min. Magazine **12**, 30, 1898.

bestand aus runden Körnern, nicht Krystallen und war anscheinend homogen. Es wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgezogen. Die Hauptmenge des Blei war dadurch als Sulfat istoliert; der Rest wurde im Filtrat als Sulfid niedergeschlagen. Die Titansäure wurde durch langes Kochen unter Einleiten von Kohlensäure in die Flüssigkeit gefällt, das Eisen mit Natriumacetat und das Mangan mit Schwefelammon abgeschieden. Die Menge des Titans wurde colorimetrisch bestimmt.

Er fand in einer vollständigen Analyse

TiO_2 57,21%
PbO = 10,51 „
FeO = 4,14 „
Fe_2O_3 = 20,22 „
MnO = 7,00 „
MgO = 0,49 „
SnO_2 0,11 „

Die qualitative Untersuchung meiner Proben ergab ebenfalls die Anwesenheit von Titan, Blei, Mangan, Eisen und Magnesium; Zinn konnte ich nicht feststellen, dagegen das Vorhandensein einer Spur Ztrkon.

Bei Ausführung der quantitativen Analyse, zu der ich möglichst frische kleine Krystalle und scharfkantige von Zersetzungskrusten freie Bruchstücke verwendete, kam ich zu Resultaten, die von den obigen sehr stark abweichen.

Das zpezifische Gewicht des verwendeten Materials war 5,204. Aufgeschlossen wurde es durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die Masse im Tiegel vollständig weiss geworden war. Der Inhalt wurde dann in viel Wasser gegossen. Zu der vom ausgeschiedenen Bleisulfat getrübten Flüssigkeit wurden 3 bis 4 gr rückstandfreier Weinsäure und soviel Ammoniak gesetzt, bis sich die Flüssigkeit geklärt hatte. Die ammoniakalische Lösung wurde dann mit Schwefelammon versetzt, und der aus den Sulfiden des Bleis, Eisens und Mangans bestehende Niederschlag nach 24 stündigem Stehen filtriert. Diese Elemente wurden nach

dem Lösen des Niederschlages in Salpetersäure nach gewöhnlichen Methoden getrennt. (Das Blei aus der sauren Lösung als Sulfid gefällt).

Das Filtrat des Schwefelammonniederschlages, alles Titan und die kleinen Mengen von Magnesium und Zirkon neben viel Weinsäure enthaltend, musste von letzterer befreit werden. Hiezu wurde es abgedampft und der Rückstand unter Zusatz von Ammonnitrat in einer gewogenen Platinschale verglüht. Das gewogene unreine Titanoxyd wurde in der Schale mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und in der Lösung konnte das Magnesium nach der Fällung des Titans mit Ammoniak bestimmt werden.

Nach diesem Verfahren wurden zwei vollständige Analysen des Dattas-Senait ausgeführt.

I. 0,5832 gr ergaben:

TiO_2	= 0,3051 gr	entsprechend	52,32% TiO_2
*ZrO_2	= Spur		
Fe_2O_3	= 0,1743 gr		
	= als FeO : 0,1569 „		20,90 „ FeO
Mn_3O_4	= 0,0646 „	entsprechend	10,29 „ MnO
PbS	= 0,0685 „	„	10,95 „ PbO
$Mg_2P_2O_7$	= 0,0047 „	„	0,29 „ MgO
			100,75%

Das *Zirkonoxyd lässt sich nachweisen, indem man zur Lösung der ammoniakalischen Titanfällung starkes (35%iges) Hydroperoxyd gibt.

II. 0,6225 gr ergaben:

TiO_2	= 0,3231 gr	entsprechend	51,90% TiO_2
Zirkonoxyd : Spur			
Fe_2O_3	= 0,1870 „	„	
	= 0,1683 „ FeO	„	27,04 „ FeO
Mn_3O_4	= 0,0706 „	„	10,55 „ MnO
PbS	= 0,0718 „	„	10,77 „ PbO
$Mg_2P_2O_7$	= 0,0060 „	„	0,35 „ MgO
			100,61%

Zur Feststellung des Gehaltes an Ferroxyd wurde eine Probe des Minerals mit Schwefelsäure befeuchtet in einem gutschliessenden Bleitopf unter Erzeugung einer Kohlensäureatmosphäre durch Flusssäure zersetzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und titriert.

0,4155 gr ergaben bei der Titration mit Permanganat:
0,0949 gr FeO entsprechend 22,83%
d. h. beinahe sämtliches Eisen (bis auf 4,5% von 27%) ist als Ferroxyd vorhanden.

Auch für das Mangan liess sich feststellen, dass es in 2wertiger Form vorhanden ist: Wenn man eine Probe des Minerals mit Phosphorsäure zur Syrupdicke eindampft, so bemerkt man keine Andeutung der bekannten Färbung des Manganiphosphats. Sobald man aber zu der bläulichgrauen Masse konzentrierte Salpetersäure setzt, tritt die intensiv violetrote Farbe auf. Oxyde des Mangans, in welchen dasselbe drei- oder mehrwertig auftritt, geben die Reaktion schon beim Eindampfen mit Phosphorsäure ohne Weiters.

Vergleicht man die gefundenen Resultate mit den Angaben von Prior so ergeben sich besonders grosse Abweichungen im Gehalte an Titanoxyd und Ferro- resp. Ferrioxyd. Eine Erklärung dieser Abweichungen würde durch die Annahme gegeben sein, dass Prior's Analysenmaterial schon eine mit einer Ayreicherung des Titans verbundenen Zersetzung erlitten hat.

Was die Aufstellung einer Formel betrifft, bemerkt Prior folgendes: Nimmt man alles Eisenoxyd als Ferroxyd und alles Mangan als Dioxyd an, so ergibt die Rechnung annähernd die Formel: (Fe Pb) O . 2 (Ti Mn) O_2,
welche nach den obigen Befunden wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Aus dem Mittel obiger Analysen berechnen sich folgende Molekularverhältnisse:

	Mittelwerte	Aequivalente	
TiO_2	= 52,11%	0,6513	0,6513 = 1,123
FeO	= 26,97 „	0,3747	
MnO	= 10,42 „	0,1470	— 0,5796 = 1
PbO	= 10,86 „	0,0490	
MgO	= 0,32 „	0,0089	

Das Verhältnis von $R^{II}O$ zu TiO_2 ist hier nicht sehr weit ab von 1 : 1.

Das würde auf die schon von Penfield [1]) für Ilmenit angenommene Formel $R^{II}TiO_3$ führen.

Prior betont, dass in den meisten Analysen der Gehalt an Titanoxyd zu hoch gefunden wird, als dass er für die Penfield'sche Ilmenitformel passen würde.

Diese Thatsache kann vielleicht ihren Grund darin haben, dass ganz unzersetztes $FeTiO_3$ noch nicht untersucht wurde. Eine Stütze für die Annahme der Formel $R^{II}TiO_3$ für den Senaït kann in dem Resultat der folgenden Analyse des **Curalinho-Senaïts** gefunden werden.

Die qnantitative Analyse dieses bleiglänzenden Minerals wurde in der gleichen Weise, wie oben für das Dattas-Mineral vorgenommen. Der Gehalt an Zirkonoxyd war hier quantitativ bestimmbar.

I. 0,5863 gr ergaben:

TiO_2	= 0,2986 gr	entsprechend:	50,93%	TiO_2
ZrO_2	= 0,0042 „	„	0,72 „	ZrO_2
Fe_2O_3	= 0,1424 „	„	21,86 „	FeO
Mn_3O_4	= 0,1111 „	„	17,64 „	MnO
PbS	= 0,0616 „	„	9,81 „	PbO
MgO	= Spur			
			100,96%	

II. 0,6157 gr ergaben:

TiO_2	= 0,3061 gr	entsprechend	49,71%	TiO_2
ZrO_2	= 0,0059 „	„	0,96 „	ZrO_2
Fe_2O_3	= 0,1513 „	„	22,12 „	FeO
Mn_3O_4	= 0,1160 „	„	17,52 „	MnO
PbS	= 0,0622 „	„	9,43 „	PbO
			99,74%	

Mittelwert und Molekularverhältnisse:

TiO_2 = 50,32%	0,6290	0,6358	1,068
ZrO_2 = 0,84 „	0,0068		
FeO = 21,99 „	0,3040	0,5948	1,00
MnO = 17,58 „	0,2476		
PbO = 9,62 „	0,0432		

[1]) Americ. Journ. of. Science 1897, IV, 108.

Das Verhältnis von $RO : RO_2$ stimmt hier schon mit guter Annäherung auf 1 : 1,
wodurch die Annahme der Formel (Fe, Mn Pb Mg) O, TiO_2 berechtigt ist.

Der auffallende Wechsel des Mangangehaltes in den beiden spricht für eine isomorphe Vertretung der Bestandteile, besonders bezüglich des FeO und MnO.

Der Senaït würde bei Annahme der aufgestellten Formel in der Konstitution, mit dem Pyrophanit = $MnTiO_3$ und dem Geikielith $MgTiO_3$ übereinstimmen, welche mit ihm auch die gleiche Krystallform gemein haben.

Pyrophanit, Geikielith, Titaneisen und zuletzt Senaït krystallisieren rhomboëdrisch-tetartoëdrisch und bilden wahrscheinlich eine isomorphe Reihe.

Merkwürdig bleibt bei dieser Auffassung freilich, dass trotz der Analogie von SiO_2 und TiO_2 in den genannten Mineralien niemals Kieselsäure gefunden wurde. Diese ist aber auch im Perowskit, für welchen sicher die Formel $CaTiO_3$ gilt, nicht enthalten.

Übrigens konnte dafür in dem Senaït von Curalinho Zirkonoxyd im Betrag von 0,84 % nachgewiesen werden. Die Annahme eines dreiwertigen Titans, welche hier auch zu keiner Formel führen würde, erscheint deshalb unnötig.